

«УТВЕРЖДАЮ»

и.о. ректора Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Российский
химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»

Д.Т.Н., профессор

И.В. Воротынцев

«10» апреля 2023 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на диссертационную работу Беловой Анастасии Станиславовны «ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ МУЛЬТИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛУОРОФОРОВ С МОНОМЕР-ЭКСИМЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия.

Полисилоксаны приобретают все возрастающее значение в различных областях химической технологии в связи с наличием у них ценного комплекса свойств, таких как термо- и морозостойкость, повышенные диэлектрические характеристики, хорошая совместимость с биологическими тканями и др.

Особый интерес представляют мультихромофорные системы на основе силоксанов различного строения и органических флуорофоров (нафталина и дибензоилметаната дифторида бора) с мономер-эксимерной флуоресценцией. Как известно, комбинация мономерной флуоресценции молекулы и ее эксимеров может перекрывать широкий диапазон длин волн при возбуждении на одной длине волны, соответствующей спектру поглощения мономера.

Такие системы представляют большой интерес в науке и материаловедении, так как могут применяться в качестве сенсоров, чувствительных к изменению различных внешних факторов (полярность среды, температура и др.), а также в качестве светоизлучающих слоев в органических светодиодах. Силоксановые соединения различного строения являются удобными матрицами для прививки флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией, так как обладают рядом ценных свойств: низкий энергетический барьер вращения связи Si-O-Si и возможность регулировать гибкость-жесткость структуры за счёт заместителей у атома кремния, широкий ряд и доступность исходных соединений, возможность фиксации нескольких флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии, а также биоинертность и нетоксичность).

Таким образом, создание новых систем на основе силоксанов различного строения и органических флуорофоров, характеристики которых могут изменяться в зависимости от задачи исследования, представляет собой **актуальную задачу**.

Структура диссертационной работы и ее содержание.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 413 наименований. Работа изложена на 191 странице и содержит 176 рисунков и 18 таблиц.

Во *введении* автором сформулированы актуальность работы, степень разработанности темы исследования, цели и задачи работы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, личный вклад автора и сведения об апробации работы.

В *литературном обзоре* автор кратко рассматривает синтез, свойства и применение силоксанов и β -дикетонатов дифторида бора и большое внимание уделяет исследованию свойств и применению систем с внутримолекулярной эксимерной флуоресценцией на основе органических соединений (нафталин,

антрацен, пирен, перилен, хинолин, карбазол, β -дикетонаты дифторида бора). Также отдельно автором рассмотрены различные матрицы, которые используются для синтеза соединений с внутримолекулярной эксимерной флуоресценцией, перечислены их достоинства и недостатки.

Обсуждение результатов состоит из четырех больших подразделов, посвящённых синтезу силоксанов матриц линейного, циклического и полимерного строения; синтезу и изучению мультихромофорных систем на основе нафталина и дибензоилметаната дифторида бора; потенциальному применению полученных соединений.

Следует признать оригинальным решение автора диссертации синтезировать силоксаны линейного, циклического и полимерного типа с регулируемым числом функциональных Si–H групп, взаимодействием которых с аллильными производными нафталина и дибензоилметаната дифторида бора были получены соответствующие бис-, тетра- и мультихромофорсодержащие силоксаны линейного, циклического и полимерного строения.

Автором обоснован выбор силоксанов в качестве матриц для прививки флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией. Силоксаны различного строения позволяют расположить несколько флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии, таким образом способствуя высокой локальной концентрации, что увеличивает вероятность образования эксимеров в возбужденном состоянии. В качестве силоксановых матриц были выбраны линейные и циклические силоксаны с метильными и фенильными заместителями при атоме кремния, а также силоксановые полимеры с терминальными и распределенными по цепи гидридными группами.

Предполагается, что силоксаны с метильными заместителями при атоме кремния будут являться более гибкими матрицами в сравнении с силоксанами с фенильными заместителями за счет стерического эффекта фенильного радикала. Подробно описан синтез гидрид-содержащих силоксанов,

аллильных производных нафталина и дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF_2), а также прививка функциональных производных органических флуорофоров на силоксановые матрицы. Для хромофорных систем изучены фотофизические свойства в различных растворителях (гексан, циклогексан, толуол, дихлорметан, ацетонитрил, этанол), рассчитаны квантовые выходы и коэффициенты молярной экстинкции, а также соотношение эксимер/мономер в спектрах флуоресценции разбавленных растворов. Продемонстрировано потенциальное применение полученных соединений в качестве сенсоров на полярность растворителя и температуру, механохромных сенсоров, соединений для разработки белых органических светодиодов с монофлуорофорным излучением и флуорофоров для мечения клеточных структур.

В экспериментальной части приведена информация о реагентах и методах исследования, подробно описан синтез силоксанов линейного, циклического и полимерного строения, функциональных производных нафталина и дибензоилметаната дифторида бора, модельных соединений, димеров, тетрамеров и полимеров.

Выводы работы достаточно обширны и содержат информацию об основных достижениях диссертационного исследования.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение:

- Синтезирован ряд новых мультихромофорных систем с мономер-эксимерной флуоресценцией: модельные соединения, ряд димеров с метильными и фенильными заместителями при атоме кремния, тетрахромофорные соединения и полимеры с терминальными и распределенными по цепи флуорофорами. Для всех мультихромофорных соединений изучены фотофизические свойства в растворителях с различной полярностью;

- Проведено количественное описание влияния полярности растворителя, температуры, длины и гибкости силоксанового спейсера на процесс образования эксимеров в полученных мультихромофорных системах;
- Продемонстрирована возможность контролировать соотношение эксимер/мономер с помощью внешних воздействий, что позволяет создавать системы с различным эмиссионным спектром во всем видимом диапазоне (380-750 нм);
- Показана способность полученных систем изменять свои эмиссионные свойства под влиянием внешних факторов, что в дальнейшем может позволить применять мультихромофорные соединения в качестве потенциальных соединений для OLED-приложений (например, как светоизлучающий слой в белых органических диодах), в биовизуализации и в качестве механохромных сенсоров, а также сенсоров на полярность растворителя.

Достоверность результатов диссертации не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных экспериментальных методов исследования, физико-химическими методами анализа (структура синтезированных соединений), апробацией результатов на многочисленных конференциях и публикацией в высокорейтинговых научных журналах. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах и 17 тезисах докладов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Выводы из диссертационной работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения в пунктах «2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров...», «6. Решение теоретических задач, связанных с моделированием молекулярной и надмолекулярной структуры олигомеров, полимеров... Разработка модельных представлений о смесях

полимеров и полимеров с функциональными ингредиентами и их применение», «7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов», «9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» и паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия в пунктах «1. Выделение и очистка новых соединений», «3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», «7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство», «9. Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами».

По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Рекомендуется в соответствующих разделах диссертации в более явном виде обосновать понятия «дизайн» и «дизайн молекулярных структур с заданной геометрией», фигурирующие в названии диссертации и «степени разработанности темы исследования».
2. Какими данными подтверждается образование именно Н-димеров в случае олигомерных силоксанов с флуорофорными группами дибензоилметаната дифторида бора? Как расположены флуорофорные фрагменты молекулы относительно друг друга в указанных димерах?
3. Какие деформационные параметры были заданы в реологических осцилляционных тестах? На каком оборудовании проводили испытания?
4. В тексте диссертации есть расхождение по данным выходов полидиметилсилоксанов с терминальными фрагментами нафталина и распределенными по цепи: в обсуждении на странице 69 – 86 и 64%, а в экспериментальной части на странице 145 – 87 и 92% соответственно.

5. Разделы диссертации «введение», «выводы», «список литературы» лучше не нумеровать, пользуясь рекомендациями ГОСТ на оформление НИР. Также целесообразно ввести в работу раздел «Список сокращений и условных обозначений».
6. В тексте диссертации присутствует незначительное число опечаток и неудачных выражений; на странице 53 – опечатка в ссылке на рисунок, нужно указать «на рисунке 68». Полимеры 29 и 30 на страницах 68–69 диссертации обозначены как «Term-Naph» и «Distr-Naph», а на странице 77 – «Терм-Naph» и «Расп-Naph»; лучше указывать единообразно.

Высказанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и научную значимость проведенного исследования, которое соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть полезны для специалистов, работающих в области химии высокомолекулярных соединений, а также в органической химии: Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБОУ ВО «МИРЗА - Российский технологический университет», ФГ АОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ФГ АОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ФБГУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) и др.

Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Беловой Анастасии Станиславовны «Дизайн, синтез и свойства новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований содержится решение научной задачи по установлению влияния силоксановой матрицы и различных внешних воздействий на процесс эксимеризации, изучению реологических свойств полисилоксанов и оценке использования полученных систем с мономер-эксимерной флуоресценцией в различных областях науки, что имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений.

По своему содержанию диссертационная работа **соответствует** направлениям исследования специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (п. 2, 6, 7, 9) и 1.4.3. Органическая химия (п. 1, 3, 7, 9) и полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в п.п. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 355), а ее автор, Белова Анастасия Станиславовна, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа Беловой А.С. и отзыв рассмотрены и утверждены на совместном заседании кафедры химической технологии пластических масс и кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» (протокол от 15 марта 2023 года № 9). Отзыв подготовили заведующий кафедрой технологии

кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей,
д.х.н., проф. Перевалов В.П. и доцент кафедры химической технологии
пластических масс, к.х.н., доц. Бредов Н.С.

Председатель заседания, и.о. заведующего
кафедрой химической технологии
пластических масс

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева
к.х.н., доц.

+7 (499) 978-91-98, bilichenko.iu.v@muctr.ru

Ю.В. Биличенко

04.04.2023

Секретарь заседания, доцент кафедры
химической технологии пластических
масс

ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева
к.х.н., доц.

+7 (499) 978-56-65, bredov.n.s@muctr.ru

Н.С. Бредов

04.04.2023

Подписи кандидата химических наук, доцента Биличенко Юлии Викторовны
и кандидата химических наук, доцента Бредова Николая Сергеевича
удостоверяю,

ученый секретарь Ученого совета Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский
химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

к.т.н.



Н.К. Калинина

07.04.2023

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, тел.: +7 (499) 978-86-60