

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Ким Элеоноры Егоровны

«КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНА: СИНТЕЗ,
СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокмолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия

Введение.

В своей монографии «Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы» лауреат Нобелевской премии по химии Жан-Мари Лен пишет: «Изучение синтеза, устойчивости и динамики искусственных многокомпонентных супрамолекулярных ансамблей является важным элементом для понимания процессов самоорганизации и молекулярного распознавания в природе. Этот подход позволяет получать новые классы материалов и устройств для технологий будущего».

Одним из наиболее популярных и бурно развивающихся направлений в области супрамолекулярных материалов являются координационные полимеры, образованные из чередующихся органических и неорганических фрагментов. Это определяется, прежде всего, разнообразием областей практического применения металлосупрамолекулярных продуктов. Основные направления применения координационных полимеров: катализ; молекулярные ферромагнетики; химические и сенсоры; редокс-активные материалы; фотолюминесценция; молекулярное распознавание; проводящие, полупроводниковые и сверхпроводящие материалы; нелинейно-оптические материалы, функциональные сорбенты для хранения обмена и конверсии газов.

Органическая часть координационного полимера служит не просто индифферентным «кирпичиком» определенных геометрических размеров, но также, в силу своей химической природы, участвует в формировании общего, интегрированного свойства гибридного материала. Наиболее актуальным направлением в дизайне лигандов является поиск и изучение молекул, состоящих из двух связанных частей – центрального ядра и периферических донорных групп. При этом последние служат для координации экзогенных ионов и образования супрамолекулярной архитектуры, а центральный фрагмент, пространственно организуя донорные сайты, привносит в молекулу определенное свойство, необходимое для построения функционального материала, например, способность к поглощению/испусканию излучения, магнитную восприимчивость, заряд, спиновую плотность, способность претерпевать редокс-превращения, конформационную жесткость/гибкость и т.д.

Ключевой особенностью рецензируемого диссертационного исследования является

комбинация в одной молекуле нескольких важных, уникальных структурных фрагментов, с которыми пришлось работать автору. Прежде всего, надо отметить олиго/полисилоксановый каркас, который выбран в качестве базовой несущей структурной единицы. С другой стороны, система, состоящая из фрагментов 1,3-дикетона – производных дибензоилметана – отвечает за связывание с ионами металлов за счет образования нейтральных хелатных узлов. Автору предстояло выбрать, каким образом связать эти два фрагмента с целью выхода на целевые соединения.

Представленное к рассмотрению диссертационное исследование, посвященное разработке методов получения кремнийорганических супрамолекулярных материалов различной архитектуры на основе производных дибензоилметана и изучении их свойств, следует считать **актуальным и обоснованным**.

Диссертационная работа Ким Э.Е. изложена на 184 страницах машинописного текста, содержит 180 рисунков и 20 таблиц. Построение диссертации традиционное – введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение, список цитируемой литературы (386 наименований) и список публикаций автора по теме диссертации. Названия всех основных разделов, в которых приводятся литературные данные и обсуждаются результаты собственных исследований соискателя, в полной мере соответствуют своему содержанию.

Основная часть.

Литературный обзор, изложенный в Главе 1, состоит из двух разделов, непосредственно связанных с тематикой проведенной работы. В первом описана химия 1,3-дикетонов, включая синтез и применение в получении комплексных соединений. Второй раздел посвящен синтезу и изучению металлосупрамолекулярных полимеров линейного и сшитого строения; дополнительно рассмотрены координационные полимеры на основе полисилоксанов и области их применения.

На основании анализа литературы **цель настоящей диссертационной работы** сформулирована как «разработка методов получения кремнийорганических соединений различной архитектуры на основе производных дибензоилметана различного строения и изучение влияния строения лиганда и природы комплексообразователя на структуру и свойства итоговых систем».

Для достижения поставленной цели соискателем ученой степени были сформулированы **задачи**, успешное решение которых должно было позволить ей завершить запланированные исследования:

- Синтез функциональных силоксановых прекурсоров (олигомерного и полимерного

типа, монофункциональных, телехелиевых и со статистически распределенными функциональными группами) и функциональных производных дибензоилметана;

- Синтез кремнийорганических производных дибензоилметана различного строения;
- Синтез модельных кремнийорганических соединений и изучение их свойств;
- Синтез силоксановых систем и анализ влияния кремнийорганических прекурсоров на их структуру;
- Изучение свойств полученных силоксановых систем.

По мнению оппонента, все основные результаты были получены соискателем в рамках данного цикла исследований. Отмечаю, что содержательная часть диссертационной работы **полностью соответствует** заявленной **цели исследования** и сформулированным **задачам**, по каждой из которых соискателю удалось достичь научно и практически значимых результатов.

Уровень **научной новизны** и **практической значимости** диссертации Ким Э.Е. можно оценить как *высокий*. Действительно, стоит отметить следующие выдающиеся достижения рецензируемой работы. Разработаны методы синтеза и очистки новых функциональных силоксанов различного строения на основе функционализированных дибензоилметанов. Получены модельные мономерные и олигомерные системы, изучение свойств которых позволило автору обоснованно описывать структуру и свойства более сложных полимерных систем. С использованием ионов переходных и непереходных металлов синтезированы циклические биядерные, геликатные и макроциклические кремнийорганические соединения. Ким Э.Е. получены дибензоилметан-содержащие полисилоксаны, способные к быстрой вулканизации при взаимодействии с ионами металлов, и далее на их основе синтезированы сшитые полимеры. Детально и на высоком научном уровне изучены реологические, оптические, термические и механические свойств полученных супрамолекулярных материалов. Также следует отметить, что автором разработаны методики получения молекулярных композитов для получения желаемых механических характеристик сшитых полисилоксанов и проведена первичная оценка потенциальной применимости полученных систем. В частности, оппонент отмечает получение люминесцентных материалов и полимеров, способных быть материальной основой для 3D-печати. Интересной находкой автора можно считать синтез ковалентно-сшитого образца **38**, используемого для сравнения свойств с металло-сшитым аналогом.

В целом, можно уверенно сказать, что в работе разработаны воспроизводимые и масштабируемые методы синтеза кремнийсодержащих олигомеров и полимеров, в составе которых находятся связывающие 1,3-дикетонные фрагменты. На основании проведенных исследований получены потенциально практически значимые супрамолекулярные материалы. Дополнительно стоит отметить, что ряд из полученных силоксановых металлополимеров может служить материальной базой для 3D-печати.

Для идентификации и установления структуры продуктов, а также чистоты выделенных соединений применялись необходимые физико-химические и спектральные методы исследований, включая ЯМР-спектроскопию на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, гель-проникающую хроматографию, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ. Для установления свойств полученных соединений и материалов применялись ТГА, ДСК, динамометрия, реометрия, электронная абсорбционная спектроскопия, стационарная и время-разрешенная люминесцентная спектроскопия. Высококвалифицированное применение перечисленных методов обеспечило соискателю получение исчерпывающего набора доказательств строения и свойств синтезированных новых соединений, не оставляя никаких сомнений в **достоверности** полученных экспериментальных данных.

После внимательного ознакомления с текстом диссертационной работы появился ряд **уточняющих вопросов**, в ответах на которые хотелось бы выяснить мнение соискателя либо получить дополнительные пояснения:

- *вводная часть*: когда автор говорит о «повышенных механических характеристиках», стоило бы конкретизировать, о чем идет речь;
- *обзор литературы, Рис. 11*: не удалось увидеть на этой схеме 1,3-дикетонного фрагмента;
- *обзор литературы, Рис. 49*: верхняя реакция представляет собой гидросилилирование не кремнийорганического компонента, а винильного;
- *обсуждение результатов, Рис. 85 и его обсуждение*: при сравнении с Экспериментальной частью становится понятно, что использовался *нитрат*, а не *нитрит*; при этом фильтрование от «NaCl» не проводилось;
- *обсуждение результатов, изображение соединения 31*: по-видимому, это упрощенное изображение конкретной *син*-формы дикетоната никеля, так как соединение обладает зеленым цветом, а это говорит об октаэдрическом окружении иона металла; поэтому объяснение на стр. 102 агрегации за счет «плоских фрагментов дибензоилметаната никеля» может быть не единственным;

- *обсуждение результатов, стр. 87*: отсутствие пиков в масс-спектрах может быть свидетельством неионизируемости соединений или их нелетучести в условиях эксперимента; поэтому я бы с осторожностью говорил об том, что «образования полимерных структур не происходит»;
- *обсуждение результатов, Рис. 120*: практически не видна шкала размеров;
- *обсуждение результатов, хемосенсорные свойства по отношению к аммиаку*: мне представляется, что накопление отклика за 45 минут не очень практично;
- *Экспериментальная часть*: для соединений **30** расчетные данные элементного анализа по углероду не полностью соответствуют эксперименту; возможно, это связано с тем, что для перекристаллизации продуктов применялся не самый приемлемый для этих целей растворитель – диметилсульфоксид;
- *редакторские и стилистические*: многие из «рисунков» в тексте диссертации на самом деле являются *схемами*; «дважды-сшитых»; «существует также несколько нераспространённых способов» - лучше сказать *редко применяемых*; Рис. 26 – в левой и центральной структурах, очевидно, присутствуют дополнительные атомы водорода, а должны быть депротонированные формы дикетонов; «квадрупольные водородные связи» - по-русски лучше писать *четверные*; в термине «металлосупрамолекулярные координационные полимеры» слово *координационные* не обязательно, так как *координационные полимеры* уже сами по себе представляют подкласс *металлосупрамолекулярных полимеров*; «метеновый» протон – должно быть метиновый; Рис. 83 – справа не приведено, что такое «р» и «к»; автореферат, Рис. 8 – напечатано слишком мелким шрифтом; там же, Рис. 26 – перепутаны местами «справа» и «слева»;
- *рекомендации*: в разделе 3.5.3 получены анионные бис-хелаты бора с хлорид-ионом на внешней сфере – очевидный интерес представляет изучение замены этого аниона на другие с потенциальным изменением флуоресцентных характеристик материалов, что может стать основой создания сенсоров на анионы.

Высказанные замечания и вопросы не снижают общую высокую оценку представленного объемного научного исследования и не влияют на общее очень положительное впечатление от рецензируемой диссертационной работы.

Заключение.

Считаю, в ходе выполнения исследований соискатель получил обширный экспериментальный материал, который по своей **новизне, объёму** и научному **качеству**

является **достаточным** для кандидатской диссертационной работы. Основные результаты, полученные соискателем, опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных и рекомендованных ВАК РФ, а также прошли апробацию в виде 12 докладов на российских и международных научных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы. Положения, выносимые на защиту, полностью отвечают сути проделанной работы. Стоит отметить, что представленная диссертация является **логически завершенным** самостоятельным научным исследованием.

Полученные в диссертации теоретические и научные результаты могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург), Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (Санкт-Петербург), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (Иркутск), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН (Казань), Казанском (Приволжском) федеральном университете (Казань), Томском политехническом университете (Томск) и в других организациях, где проводятся исследования в области органической химии, металлосупрамолекулярных полимеров и химии силоксанов.

Диссертация Ким Э.Е. соответствует паспорту специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения в областях исследования: 2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм; 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, а также паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия в областях исследования: 1. Выделение и очистка новых соединений; 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования.

На основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа «Кремнийорганические производные дибензоилметана: синтез, строение, свойства» **соответствует** требованиям п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в текущей редакции), а ее автор, Ким Элеонора Егоровна, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор РАН

доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

профессор по специальности 02.00.03 – органическая химия

заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Телефон: +7 (499) 135-5316

Электронный адрес: vatsadze@ioc.ac.ru

Дата «26» февраля 2024 г.



Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон организации: +7 (499) 137-2944

Электронный адрес организации: secretary@ioc.ac.ru

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:

Зам. директора ИОХ РАН

д.х.н.



/Верещагин А.Н./

«27» февраля 2024 г.