

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию Ким Элеоноры Егоровны «Кремнийорганические
производные дибензоилметана: синтез, строение, свойства»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальностям

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» и 1.4.3 «Органическая химия»

В настоящее время синтез полимеров, содержащих органические лиганды, способные к взаимодействиям с контрагентами, является одним из перспективных подходов для получения материалов, обладающих высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия и уникальным набором свойств. Для этого используют довольно широкий набор макромолекул, лигандов и ионов металлов, при этом полисилоксаны являются одними из часто применяемых полимеров. Однако анализ литературы свидетельствует, что до сих пор не получены полимерные системы на основе β -дикетонов, являющихся одними из хорошо изученных органических лигандов, обладающих широким разнообразием структур и получаемых на их основе соединений, и, соответственно, отсутствует систематический подход к их синтезу, а введение данных лигандов в кремнийорганические субстраты позволило бы получить новые гибридные соединения с ценными характеристиками, присущими обоим классам соединений.

В связи с этим диссертационная работа Э.Е. Ким, целью которой является 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. представляется современной и **актуальной**.

Диссертант для достижения цели работы ставит перед собой решение таких задач, как синтез функциональных силоксановых прекурсоров (олигомерного и полимерного типа, монофункциональных, телухелиевых 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, а также изучение свойств полученных силоксановых систем.

Текст диссертационной работы изложен на 184 страницах. По структуре диссертационная работа состоит из стандартных разделов: «Введение», «Литературный обзор», «Обсуждение результатов», «Экспериментальная часть», «Выводы», и «Список использованной литературы», включающий

386 наименований. Список состоит в большинстве своем из работ, опубликованных после 2000 года, а публикации, посвященные координационно-сшитым полимерам, рассмотрены за последние 5-10 лет, что еще раз подчеркивает актуальность и значимость работы. Иллюстративный материал насчитывает 180 рисунков и 20 таблиц.

Во *введении* автором обоснована актуальность представленного исследования, указаны научная новизна и значимость, сформулированы цели и задачи работы, описана методология работы и использованные методы, обобщены основные положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора.

Литературный обзор состоит из двух разделов, в первом из которых рассмотрены особенности, методы синтеза и применение β -дикетонных лигандов и комплексных соединений на их основе, а во втором классифицированы металло-супрамолекулярные координационные полимеры, включая системы, получаемые на основе силиконов, обобщены подходы к их получению, рассмотрены их свойства и практическое применение.

Основное содержание диссертационного исследования представлено в главе «*Обсуждение результатов*», состоящей из шести разделов. Первый раздел посвящен синтезу исходных соединений, к которым относятся производные дибензоилметана, силоксановые прекурсоры, дибензоилметан-содержащие силоксаны, органометаллосилоксаны, приведены схемы синтеза и характеристика продуктов. Во втором разделе Элеонора Егоровна описала получение и исследование модельных мономерных и олигомерных комплексов на основе силоксановых β -дикетонных и ионов переходных металлов для дальнейшей идентификации более сложных структур. Результатом исследований, изложенных в третьем разделе «*Биядерные комплексы*», являются синтезированные комплексы циклического и геликатного строения, содержащие два иона металла в молекуле, потенциально применимые в области катализа, фотохимии и способные проявлять магнитные свойства. Приведенный в четвертом разделе синтез кремнийорганических макроциклических продуктов, их равновесных превращений требует дальнейшего изучения и может открыть перспективы для получения супрамолекулярных силоксановых систем на их основе. В следующем разделе приведены результаты синтеза, исследования и сопоставления свойств многочисленных металлосупрамолекулярных координационно-сшитых полисилоксанов, где в качестве сшивающих агентов использованы ацетаты металлов, трихлорид бора, различные органометаллосилоксаны. Э.Е. Ким получены интересные результаты – показана возможность синтеза люминесцентных материалов с настраиваемыми свойствами. Кроме того, эти полимеры проявляют

чувствительность к присутствию паров аммиака и способность к самозалечиванию, что позволяет использовать их для дальнейшей разработки силиконовых саможизнворяющихся покрытий для люминесцентной дефектоскопии. И, наконец, в последнем разделе продемонстрирована возможность получения молекулярных композитов на основе взаимопроникающих сшитых полимеров с улучшенными механическими характеристиками. В сочетании с высокой скоростью сшивки, разработанный подход открывает возможность применения полученных систем в качестве материалов для 3D-печати силиконовых изделий с настраиваемыми механическими свойствами.

В *экспериментальной части* подробно описаны синтетические методики, а также детали проведения всех экспериментов. Приведены реагенты и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования, с указанием основных характеристик оборудования.

Идентичность всех полученных соединений установлена на основании таких современных физико-химических методов, как ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ. Молекулярные структуры некоторых соединений исследованы в кристалле методом РСА. Для полимерных объектов изучены термические (методами ТГА и ДСК), механические, вязкоупругие, оптические свойства. Морфология пленок изучена методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, а также атомно-силовой микроскопии. Все это свидетельствует о достоверности полученных результатов, корректности сделанных выводов.

В ходе работы автору удалось получить ряд **новых научных результатов**. Так, например, разработан метод синтеза силиконовых систем различного строения на основе кремнийорганических производных дибензоилметана. Впервые получены мономерные, олигомерные, и циклические соединения на основе кремнийорганических β -дикетонатов переходных металлов, а также дибензоилметан-содержащие полисилиоксаны способные к быстрой вулканизации при взаимодействии с солями металлов и органометаллосилоксанами. Показана возможность получения композиционных материалов, на основе полисилиоксанов, металлосилоксанов и MQ-сополимеров.

Выводы достаточно полно отражают содержание работы и согласуются с разделом «*Обсуждение результатов*», не противоречат литературным данным и включают описание перспектив дальнейшего развития работы.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в научных журналах (4 статьи) и представлены на различных научных конференциях (12 тезисов докладов на международных и российских конференциях).

Научные положения, выносимые на защиту, **обоснованы**, являются в значительной степени новыми. Диссертационная работа Ким Э.Е. имеет существенное значение для развития современной химии высокомолекулярных соединений и органической химии. **Полученные в диссертационной работе результаты** могут быть использованы специалистами, работающими в ФБГУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН», ФБГУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФБГУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Принципиальных замечаний, существенно влияющих на оценку качества работы, нет. Тем не менее, по работе можно сделать несколько замечаний.

1. В разделе 3.1.2, посвященном синтезу силоксановых прекурсоров, соединение *16* получено анионной полимеризацией, что предполагает хотя и очень незначительную, но, все-таки, полидисперсность продукта. В связи с этим уверенно писать индекс 31 в структурной формуле некорректно. В случае если индекс выведен из значения пиковой молекулярной массы, это надо было указать.
2. В работе не приведен ни один ИК-спектр, хотя бы для наглядности, а в экспериментальной части в описании ИК-спектров для значений длин волн не указано, каким группам они соответствуют, что затрудняет восприятие доказательства структуры соединений.
3. В разделе 3.4, описывая гель-хроматограммы продуктов *34 a-c* и сопоставляя их с хроматограммой продукта *26 a* (рис. 108), автор что-то напутал. Схож характер кривых соединений *34 a* и *c*, а не *34 a* и *b*, как написано. Путаница произошла и с описанием рис.109. При этом нет объяснения, почему характер хроматограммы продукта *34 b* так отличается от остальных продуктов *34* и практически аналогичен исходному полимеру *26 a*.
4. В разделе 3.5.1 «Полисилоксаны, сшитые ацетатом никеля», анализируя свойства дважды сшитого координационного полимера, автор делает вывод, что «применение подхода двойного сшивания не оказало значительного влияния на модуль упругости, однако, позволило увеличить деформацию и предел прочности по сравнению как с модельным, так и с координационным полимером». Судя по приведенным данным, удалось увеличить только деформацию. Кроме того, нигде в диссертации для физико-механических параметров не указаны доверительные интервалы.

5. Сложно разобраться в индексах в структурных формулах полученных полимерных продуктов. Так, на рис. 83 приведена схема синтеза полисилоксанов 27 *a-d*, для которых в расшифровке указаны индексы *n* и *m*, хотя в структуре индексы *p* и *k*. Это же замечание относительно полимеров 27 *a-d* касается и рис. 133 (схема синтеза координационных полимеров 43 и 44) и некоторых других соединений.
6. Диссертантом проделана очень большая синтетическая работа, полученные продукты охарактеризованы различными современными методами, но в работе не хватает физико-химического подхода. Было бы целесообразно и интересно для одного из перспективных полимеров определить кинетические параметры процесса, их зависимость и зависимость свойств продуктов от условий проведения реакций для целенаправленного регулирования как самого процесса с выбором оптимальных условий, так и свойств конечных продуктов.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой работы. Диссертация Э.Е. Ким является законченным исследованием, обладает научной новизной и потенциалом как для практического применения, так и для дальнейших фундаментальных исследований.

Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» и 1.4.3 «Органическая химия». Диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней, пп. 9-14», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а соискатель Ким Элеонора Егоровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» и 1.4.3 «Органическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
заместитель директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра проблем химической
физики и медицинской химии Российской академии наук

Бадамшина Эльмира Рашатовна
«26» февраля 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7(496) 522 4470, e-mail: badamsh@icp.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

00.02.06 – «Высокомолекулярные соединения»

Адрес места работы:

142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр проблем химической

физики и медицинской химии Российской академии наук

Тел. +7(49652) 2-44-76; e-mail: director@icp.ac.ru

Подпись доктора химических наук, профессора, заместителя директора
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук Бадамшиной Эльмиры
Рашатовны заверяю.

Учёный секретарь

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Федерального исследовательского

центра проблем химической физики и

медицинской химии Российской академии наук,

доктор химических наук



Б.Л. Психа
«26» февраля 2024 г.