

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ким Элеоноры Егоровны  
«Кремнийорганические производные дибензоилметана: синтез, строение, свойства»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа Ким Элеоноры Егоровны посвящена разработке методов получения кремнийорганических соединений на основе производных дибензоилметана и изучению влияния различных параметров на структуру и свойства итоговых систем. Создание новых методов и подходов к синтезу силоксановых олигомеров и полимеров, содержащих в своей структуре  $\beta$ -дикетонатные заместители, является, безусловно, **актуальной и востребованной** на практике тематикой элементарной органической химии и химии полимеров. Разная архитектура данных кремнийорганических соединений на основе производных дибензоилметана различного строения непосредственно влияет на свойства материалов на их основе, что, в свою очередь, обуславливает их широкое применение в 3D печати, спинтронике, а также для создания люминесцентных композиционных материалов, хемосенсоров, молекулярных контейнеров, катализаторов и в др.

**Научная новизна** диссертационной работы Ким Э.Е. состоит в создании методов получения металлосодержащих силоксановых систем различной архитектуры и строения на основе кремнийорганических производных дибензоилметана, таких как  $\beta$ -дикетонаты и бис- $\beta$ -дикетонаты. В автореферате диссертации подробно рассмотрено получение координационно-сшитых полимеров на основе полисилоксанов, содержащих статистически распределенные  $\beta$ -дикетонаты переходных и непереходных металлов в качестве межцепных сшивок. Синтез  $\beta$ -дикетонат-содержащих полимерных лигандов осуществлялся по реакции гидросилилирования между аллилным производным дибензоилметана и различными гидридсодержащими олиго- и (со)полисилоксанами.  $\beta$ -дикетонат-содержащие полидиметилсилоксаны (ПДМС) являются пригодными полимерными лигандами для получения обратимо сшивающихся в присутствии ионов металлов полимеров. Сшивка сополисилоксанов проводилась ацетатами металлов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ), трихлоридом бора и т.н. органометаллосилоксанами общей формулы  $[(\text{RSiO}_{1.5})_x\text{M}^{x+}]_z$  с варьированием соотношения металл–лиганд от стехиометрического до трёхкратного избытка катионов металла. С целью установления структуры полученных металлополимерных комплексов впервые были синтезированы и охарактеризованы модельные мономерные и биядерные циклические комплексы металлов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , а также биядерные геликатные структуры  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на основе кремнийорганических производных дибензоилметана. Автором был предложен мягкий метод синтеза макроциклических олигодиметилсилоксанов с координационной связью лиганд–металл в составе молекул, который открывает перспективы для синтеза кремнийорганических катенанов и ротаксанов. В автореферате принципиально показано, что наиболее эффективными сшивающими агентами являются олигомерные органометаллосилоксаны  $[(\text{RSiO}_{1.5})_x\text{M}^{x+}]_z$ , которые обладают схожей с полисилоксановой матрицей природой. Данный факт лишь подчёркивает новизну работы, поскольку он обеспечивает совместимость компонентов системы ввиду наличия органического радикала, увеличивающего растворимость в органических растворителях. В исследовании отмечено, что распределенные по полимерной матрице олигоорганометаллосилоксаны могут выступать в качестве армирующего наполнителя, значительно улучшающего деформационно-прочностные характеристики конечных полимерных продуктов. Использование олигоорганоевропейсийсилоксанов в качестве сшивателей способствует проявлению способности к самозалечиванию, регулируемых фотолюминесцентных и хемосенсорных свойств, что потенциально может расширить области применения данных полимерных материалов.

**Практическая значимость** работы обусловлена тем, что, во-первых, разработан метод получения сшитых дибензоилметан-содержащих полисилоксанов с высокой скоростью вулканизации и продемонстрирована возможность получения композитов на основе взаимопроникающих сшитых полимеров с улучшенными механическими характеристиками с использованием MQ-сополимеров, функциональных гидролизующихся металлосилоксанов и отверждаемых каучуков. Разработанный подход открывает широкие возможности применения



полученных систем в качестве перспективных материалов для 3D-печати силиконовых изделий. Во-вторых, мономерные силоксановые соединения перспективны в качестве наполнителей для получения люминесцентных композиционных материалов на основе различных кремнийорганических матриц. На основе олигоорганосилоксанов возможна разработка самозалечивающихся люминесцентных покрытий, обладающих сенсорным откликом на аммиак. Прозрачные, интенсивно люминесцирующие пленочные материалы на основе ПДМС, полифенилсилесквиоксанов и силоксан-уретановых полимерных матриц могут найти применение в качестве индикаторных покрытий при дефектоскопии технических изделий большой площади и сложной формы. Введение же в структуру координационно-сшитых сополисилоксанов других элементов, таких как бор(III), способствует появлению у материалов флуоресценции с цветом, близким к белому, что является ценным качеством при разработке оптических устройств.

Таким образом, аккуратно оформленный и иллюстрированный автореферат даёт широкое представление о проделанной работе. Научная новизна и практическая значимость не вызывают сомнений. Проведённые исследования имеют важное значение для развития химии силиконовых полимеров и синтеза производных  $\beta$ -дикетонов. Выводы, сделанные в автореферате Ким Э.Е., основаны на воспроизводимых и методологически правильно поставленных экспериментах. Диссертационное исследование проведено с использованием современных методов анализа (ЯМР, ИК, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный и рентгеноструктурный анализ, ГПХ, АСМ, фотолюминесцентная спектроскопия, ТГ, ДСК и др.), и изучен комплекс физико-химических свойств полученных объектов.

Результаты выполненного исследования Ким Э.Е. отражены в публикациях — 4 статей в журналах, рецензируемых в WoS и Scopus, и тезисы 4 докладов на всероссийских международных конференциях, соавтором которых является соискатель.

В качестве **замечаний** к автореферату можно отметить следующее:

1. Некоторые химические соединения упоминаются без конкретной расшифровки. Например, отсутствуют структуры для соединений 22a (стр. 8) и 38 (стр. 14).
2. В автореферате присутствуют некоторые опечатки. Например, в подписи к рисунку 26 на стр. 22 пометки «справа» и «слева» указаны неверно.

Указанные вопросы и замечания не носят принципиального характера и не снижают ценность представленной работы. Автореферат в полной мере отражает актуальность, цели, содержание работы и полученные результаты. Диссертационная работа представляет собой законченное исследование и **соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в п.п. 9–14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Ким Элеонора Егоровна, безусловно **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия.

Младший научный сотрудник кафедры химии высокомолекулярных соединений  
Института химии СПбГУ, кандидат химических наук по научной специальности  
1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Дерябин Константин Валерьевич

+7 (952) 262-34-70

[deriabin.k@yahoo.com](mailto:deriabin.k@yahoo.com)

6.03.2024

Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет»

7 марта 2024 г., г. Санкт-Петербург

Подпись Дерябина К.В. заверяю

И.о. начальника  
отдела кадров № 3  
И.И. Константинова

*Конст*  
07.03.2024

