


**«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

«14» февраля 2024 г.



### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» 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. Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия.

Полидиметилсилоксаны являются широко используемыми полимерами в силу таких свойств, как высокая термическая стабильность, эластичность, биосовместимость и низкая токсичность, устойчивость к термическому, химическому и радиационному воздействию. Эти особенности позволяют полисилоксанам применяться во многих научных и промышленных областях.

Разработка полимерных материалов с повышенными физико-механическими параметрами всегда являлось актуальной задачей в сфере синтеза высокомолекулярных соединений. В то же время, материалы, используемые в современных отраслях, например, в аддитивных технологиях, должны проявлять высокую скорость отверждения. В настоящее время

существуют разработки, в которых данные задачи достигаются путем увеличения степени межмолекулярного взаимодействия в системе. Одним из подходов, используемым в таких исследованиях, является введение в полимеры органических лигандов, которые позволяют существенно повышать степень межмолекулярного взаимодействия, а также скорость реакции полимерных систем с контрагентами. Такие соединения, как  $\beta$ -дикетоны, занимают особое место среди органических лигандов благодаря высокой реакционной способности по отношению к ионам многих металлов, разнообразия архитектур, простоты синтеза и контролируемого размера, что делает их удобными субстратами для введения в различные полимеры, в частности, кремнийорганические.

Таким образом, получение гибридных систем на основе силоксанов и  $\beta$ -дикетонов, обладающих высокой степенью межмолекулярного взаимодействия, а также способных к быстрой вулканизации, 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 386 наименований. Работа изложена на 184 страницах и содержит 180 рисунков и 20 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.

*Литературный обзор* состоит из двух разделов, в первом из которых автор кратко рассматривает различные методики синтеза  $\beta$ -дикетонов, их кремнийорганических производных, а также свойства и потенциальное применение наиболее распространенных классов координационных соединений, получаемых на основе данных лигандов. Второй раздел посвящен металло-супрамолекулярным координационным полимерам, рассмотрены методы их получения и области применения. Особое внимание автор уделяет

системам на основе полисилоксанов, содержащих органические лиганды, сшитых за счет взаимодействия с ионами металлов.

В *обсуждении результатов*, состоящем из шести больших подразделов, приведен синтез исходных и модельных соединений, циклических систем, сшитых полисилоксанов. Подробно описаны свойства полученных соединений и перспективы их практического применения.

Автором разработаны методы синтеза биядерных бис- $\beta$ -дикетонатов переходных и непереходных металлов, макроциклических соединений, содержащих 5 и 12 диметилсилоксановых звеньев; полисилоксанов с молекулярной массой от 20 до 48 кДа, содержащих дибензоилметановые фрагменты в цепи. Изучено взаимодействие полученных полимеров с ионами различных металлов, продемонстрирована высокая скорость образования сшитых структур.

Следует признать оригинальным решение автора диссертации использовать в качестве источников ионов металлов олигомерные органометаллосилоксаны, а также получить композиционные материалы с улучшенными механическими характеристиками путем введения в полимерную матрицу функциональных органометаллосилоксанов и MQ-сополимеров.

Продемонстрирована возможность применения мономерных и олигомерных производных дибензоилметана в качестве лигандов-антенн для получения люминесцентных кремнийорганических композитов, а  $\beta$ -дикетон-содержащих полисилоксанов – в качестве полимеров с настраиваемыми свойствами для применения в аддитивных технологиях.

В *экспериментальной части* приведены методики синтеза функциональных силоксанов и дибензоилметанов, а также силоксановых систем, полученных на их основе, сшитых полимеров и композиционных материалов. Указаны технические характеристики приборов и приведены методы анализа и характеристики соединений.

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



**Научная новизна** работы состоит в разработке метода синтеза силоксановых соединений мономерного, олигомерного (телехелиевого, монофункционального) и полимерного строения на основе производных дибензоилметана; получении новых кремнийорганических мономерных и циклических металл-содержащих систем и полимеров, способных к быстрой вулканизации при взаимодействии с солями различных элементов. Впервые показано применение олигомерных органометаллосилоксанов для синтеза силоксановых полимеров, сшитых ионами металлов; разработан метод получения новых молекулярных композитов, наполненных MQ-сополимерами.

**Теоретическая значимость** работы заключается в установлении зависимости между длиной силоксанового спейсера в прекурсоре и строением итогового дибензоилметаната, а также в определении влияния природы ионов металлов и их источника на свойства сшитых полисилоксанов.

**Практическая значимость** состоит в разработке композиционных материалов с повышенными механическими характеристиками для применения в аддитивных технологиях и получении люминесцентных композитов с использованием мономерных силоксановых лигандов.

**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 4 статьях в рецензируемых научных журналах и 12 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. Высокомолекулярные соединения в пунктах «2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной

способности», «4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия», «7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов», «9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями...» и паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия в пунктах «1. Выделение и очистка новых соединений», «3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул».

**По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие замечания и вопросы:**

1. Некоторые схемы в автореферате диссертации содержат слишком мелкий текст, следовало использовать изображения большего размера для удобства чтения.
2. Результаты механических испытаний следовало привести с указанием погрешности измерения.
3. Среди лантаноидов люминесцентные свойства проявляют многие ионы. Чем обусловлен выбор именно ионов  $\text{Eu}^{3+}$  для получения люминесцентных материалов? Возможно, следовало провести эксперименты по получению полимеров, содержащих ионы  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Dy}^{3+}$ .
4. В тексте диссертации присутствует незначительное число опечаток и неудачных выражений; в некоторых случаях перепутаны подписи «слева» и «справа» под рисунками (например, на странице 21 автореферата).

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: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский

технологический университет», ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

### **Заключение по диссертационной работе**

Диссертационная работа Ким Элеоноры Егоровны «Кремнийорганические производные дибензоилметана: синтез, строение, свойства» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований содержится решение научной задачи по разработке методов получения силоксановых систем различного строения на основе кремнийорганических производных дибензоилметана, обладающих высокой степенью межмолекулярного взаимодействия и высокой скоростью вулканизации, а также изучению их строения и свойств, что имеет существенное значение для развития химии высокомолекулярных соединений и органического синтеза мономеров специального строения в отрасли получения кремнийорганических макромолекул.

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости, диссертационная работа **соответствует** направлениям исследования специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (п. 2, 4, 7, 9) и 1.4.3. Органическая химия (п. 1, 3) 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», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей 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.

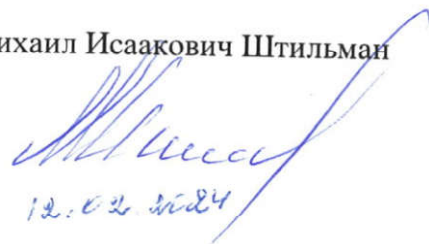
Диссертационная работа Ким Э.Е. и доклад рассмотрены и утверждены на заседании коллоквиума кафедры биоматериалов ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» (протокол № 2 от 6 февраля 2024 года). Отзыв подготовил



профессор кафедры биоматериалов, доктор химических наук, профессор  
Штильман Михаил Исаакович.

Председатель заседания, профессор  
кафедры биоматериалов  
ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
доктор химических наук, профессор  
(телефон: +7 (499) 972-48-08,  
e-mail: shtilman.m.i@muctr.ru)

Михаил Исаакович Штильман



12.02.2024

Секретарь заседания, доцент  
кафедры биоматериалов  
ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева  
кандидат химических наук  
(телефон: +7 (499) 972-48-08,  
e-mail: krainik.i.i@muctr.ru)

Илья Иванович Крайник



12.02.2024

Подписи доктора химических наук, профессора Михаила Исааковича  
Штильмана и кандидата химических наук Ильи Ивановича Крайника

удостоверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-  
технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор технических  
наук, профессор



Николай Александрович Макаров

12.02.2024

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