

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 14 марта 2024 г. № 7

О присуждении Ким Элеоноре Егоровне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кремнийорганические производные дибензоилметана: синтез, строение, свойства» по специальностям 1.4.7. Высокмолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия **принята к защите** 11 января 2024 г. (протокол № 2) диссертационным советом 24.1.161.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова д. 28 стр. 1, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Ким Элеонора Егоровна, 22 февраля 1996 года рождения, окончила в 2019 г. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».

В период подготовки и выполнения работы Ким Э. Е. обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН с 2019 по 2023 год, в настоящее время работает в лаборатории кремнийорганических соединений в должности младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа «Кремнийорганические производные дибензоилметана: синтез, строение, свойства» **выполнена** Ким Элеонорой Егоровной в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

Научные руководители:

академик РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН Музафаров Азиз Мансурович;

кандидат фармацевтических наук, старший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН Кононевич Юрий Николаевич.

Официальные оппоненты:

Бадамшина Эльмира Рашатовна – профессор, доктор химических наук, заместитель директора Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук;

Вацадзе Сергей Зурабович – профессор РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией супрамолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном и.о. ректора, доктором технических наук, профессором И.В. Воротынцевым, (заключение составлено Штильманом М.И., доктором химических наук, профессором, профессором кафедры биоматериалов) указала, что диссертационная работа Ким Э.Е. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений и органической химии, а **научная новизна, практическая и теоретическая значимость** работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение.

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания полимерных композиций, обладающих высокой степенью межмолекулярного взаимодействия, для разработки новых материалов, обладающих специфическими характеристиками. Введение в состав полимеров органических лигандов позволяет существенно повышать скорость взаимодействия модифицированных систем с контрагентами, способными к быстрым взаимодействиям, и β -дикетоны, являясь одними из самых распространенных и универсальных лигандов, идеально подходят для этих задач.

По актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности выводов представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Ким Элеонора Егоровна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия.

Результаты работы Ким Э.Е., содержащие данные о новом методе синтеза кремнийорганических соединений различной архитектуры на основе производных дибензоилметана и исследовании их свойств рекомендованы к ознакомлению и использованию в области химии высокомолекулярных соединений и 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 и др.

Соискатель имеет **27** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 16 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи.

Работы по теме диссертации включают 4 статьи в журналах первого (2 статьи) и третьего (две статьи) квартиля. Диссертационное исследование представлено в 12 тезисах докладов на конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. Dinuclear macrocycles and helicates based on organosilicon bis-dibenzoylmethane ligand / **E.E. Kim**, Yu.N. Kononevich, A.D. Volodin, D.A. Khanin, A.A. Korlyukov, A.M. Muzafarov // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 929. – P. 121578.

2. Cross-linked polymer networks based on polysiloxane and nickel β -diketonate precursors / **E.E. Kim**, Yu.N. Kononevich, A.A. Anisimov, M.I. Buzin, V.G. Vasil'ev, A.A. Korlyukov, D.S. Ionov, D.A. Khanin, E.V. Shtykova, V.V. Volkov, A.M. Muzafarov // Reactive and Functional Polymers. – 2021. – Vol. 164. – P. 104896.

3. Cross-Linked Luminescent Polymers Based on β -Diketone-Modified Polysiloxanes and Organoeuropiumsiloxanes / **E. E. Kim**, Yu. N. Kononevich, Y. S. Dyuzhikova, D.S. Ionov, D.A. Khanin, G.G. Nikiforova, O.I. Shchegolikhina, V.G. Vasil'ev, A.M. Muzafarov // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 13.– P. 2554.

4. New Fluorescent Materials Based on Polysiloxanes and Boron Bis(β -diketonates) / **E. E. Kim**, T. M. Il'ina, Y. N. Kononevich, D.S. Ionov, D.A. Khanin, G.G. Nikiforova, A.M. Muzafarov// Polymer Science, Series C. – 2023. – Vol. 65. – № 2. – P. 284–294.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

1) От Возняк А.И., к.х.н., научного сотрудника лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Отзыв содержит три замечания, а именно:

1. В работе изучаются механические свойства координационно-сшитых полисилоксанов при различном соотношении дибензоилметановых фрагментов и ионов никеля. При этом значительно большей прочностью обладает образец с трехкратным избытком ионов никеля (35с), хотя для

сшивки достаточно стехиометрического количества. С чем это может быть связано?

2. По тексту встречаются обозначения полимеров, строение которых не приведено, например, 22а, 38.

3. В таблице 2 для сшивок органоευропейсилосксанами указано соотношение ДБМ:М=3:1, хотя дальше по тексту говорится, что для двух полимеров использован двукратный избыток ионов Eu^{3+}

2) От Миленина С.А., к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории молекулярного конструирования полимерных наноматериалов ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. Отзыв содержит два замечания, а именно:

1. В тексте автореферата не сказано, как были получены силосксановые субстраты, содержащие группы Si-H. Стоило указать, являются ли данные соединения коммерчески доступными, или были синтезированы автором. Во втором случае, следовало кратко привести методику синтеза и очистки.

2. Какая технология 3Д печати, как предполагает диссертант, может подойти для полученных композитных материалов?

3) От Дерябина К.В., к.х.н., младшего научного сотрудника кафедры химии высокомолекулярных соединений института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». Отзыв содержит два замечания, а именно:

1. Некоторые химические соединения упоминаются без конкретной расшифровки. Например, отсутствуют структуры для соединений 22 а (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.

В отзывах на автореферат указывается, что тема диссертационной работы является актуальной и направлена на разработку методов получения кремнийорганических соединений различной архитектуры на основе производных дибензоилметана, а также исследование их свойств.

Диссертационная работа Ким Э.Е. обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Бадамшина Э.Р. – специалист в области синтеза и исследования свойств высокомолекулярных соединений; д.х.н. Вацадзе С.З. – специалист в области органического синтеза и супрамолекулярных систем.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» – один из ведущих многопрофильных химико-технологических высших учебных заведений, в котором проводятся исследования в области химии высокомолекулярных соединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены важные результаты, обладающие **научной новизной**:

разработан новый метод синтеза силоксановых систем мономерного, олигомерного и полимерного строения на основе кремнийорганических производных дибензоилметана. Впервые получены соединения биядерного циклического, геликатного и макроциклического строения на основе кремнийорганических β -дикетонатов переходных металлов, а также быстро вулканизирующиеся координационно-сшитые полимеры на основе полисилоксанов и дибензоилметанатов различных элементов;

впервые **показано** применение олигомерных органометаллосилоксанов для синтеза силоксановых полимеров, сшитых ионами металлов; разработан метод получения молекулярных композитов для повышения механических характеристик полимеров на основе функциональных металлосилоксанов, MQ-сополимеров и полисилоксанов, содержащих органические лиганды.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что:

установлена зависимость между длиной силоксанового спейсера в прекурсор и строением итогового дибензоилметаната, определено влияние природы ионов металлов и их источника на свойства сшитых полисилоксанов; **расширены** области применения кремнийорганических лигандов и силоксановых

полимеров за счет введения β -дикетонов и их комплексообразования с различными элементами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики** подтверждается тем, что синтезированные мономерные силоксановые производные дибензоилметана являются эффективными лигандами для увеличения интенсивности люминесценции композиционных материалов на основе кремнийорганических полимеров различного строения, а полисилоксаны, содержащие фрагменты дибензоилметана в цепи, способны к быстрой вулканизации при взаимодействии с ионами металлов, что, при использовании наполнителей, усиливающих их механические характеристики, перспективно для применения в аддитивных технологиях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты получены с помощью надёжных экспериментальных методов. Строение и состав полученных соединений подтверждены комплексом физико-химических методов анализа, такими как ИК- и ЯМР-спектроскопия (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si), масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и гель-проникающая хроматография. Термические свойства полимеров исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Механические свойства изучены методом динамометрии, вязкоупругие свойства – методом реометрии в блоке. Изучение оптических свойств проводилось методами электронной абсорбционной, стационарной и время-разрешенной люминесцентной спектроскопии.

Личный вклад соискателя заключается в поиске и анализе научной литературы, обсуждении задач, поиске и разработке методик синтеза исходных соединений и координационных систем, подготовке и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов работы, а также подготовке научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Чем обусловлен выбор именно ионов Eu^{3+} для получения люминесцентных материалов? Возможно, следовало провести эксперименты по получению полимеров, содержащих ионы Tb^{3+} или Dy^{3+} .
2. Отсутствие пиков в масс-спектрах может быть свидетельством неионизируемости соединений или их нелетучести в условиях эксперимента. Можно ли однозначно утверждать, что в процессе образования макроциклических соединений не происходит образования полимерных структур?
3. Какая технология 3D-печати может подойти для полученных композитных материалов?
4. В каких условиях определялись сенсорные свойства полимеров по отношению к аммиаку?
5. Как контролировалась чистота исходных соединений?
6. В случае использования несимметричных лигандов, предполагается *цис*- или *транс*- структура итогового комплекса?
7. Наблюдался ли у полученных пленок эффект термопереключаемости, связанный с разложением узлов сшивки при определенной температуре и повторным их образованием при охлаждении образца?
8. В работе изучаются механические свойства координационно-сшитых полисилоксанов при различном соотношении дибензоилметановых фрагментов и ионов никеля. При этом значительно большей прочностью обладает образец с трехкратным избытком ионов никеля (35 с), хотя для сшивки достаточно стехиометрического количества. С чем это может быть связано?
9. Как были получены силоксановые субстраты, содержащие группы Si-H? Являются ли данные соединения коммерчески доступными, или были синтезированы автором?
10. Практично ли накопление люминесцентного отклика на аммиак в течение 45 минут?

Соискатель Ким Э. Е. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Соединения европия были выбраны нами для получения координационно-сшитых полимеров по нескольким причинам. Во-первых, в нашей лаборатории давно проводятся исследования по получению люминесцентных материалов с использованием комплексов европия, имеются отработанные методики получения органоευропейсилосанов и композитов. Люминесцентные полисилосаны, полученные в рамках данного исследования, являются продолжением этой тематики. Стоит отметить, что нами уже предпринимались попытки получить сшитые материалы с использованием ионов тербия, однако, они не привели к значительным результатам. Разработка полимеров, содержащих ионы других лантаноидов, будет предметом наших дальнейших исследований.
2. Действительно, побочные неионизируемые продукты реакции могли быть не видны на масс-спектрах, однако, то, что образование макроциклов – основное направление реакции, мы предполагаем также исходя из анализа реакционной массы методом ГПХ, при котором не наблюдалось сигналов от структур с высокими молекулярными массами, и основные сигналы соответствовали макроциклическим соединениям.
3. Для получения изделий на основе композиционных материалов, разработанных в данном исследовании, может подойти технология «Direct ink writing», в которой в качестве филамента могут выступать пасты, гели и вязкие жидкости. Для многокомпонентных образцов разработаны сопла со встроенным смесителем, в котором происходит смешение компонентов перед подачей. Также могут применяться 3D-принтеры с двойным экструдером.
4. В спектрофотометрическую кювету помещался полимер, записывался его спектр испускания, затем в кювету вносили раствор аммиака и записывались спектры с интервалом в 2-3 минуты.
5. Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, таких как ЯМР-спектроскопия на различных ядрах, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ.
6. Для модельных соединений, полученных в данной работе, предполагается наличие как *цис*-, так и *транс*- изомеров комплексов.

7. Изменение характеристик полимеров при повышении температуры было исследовано только в рамках динамического механического анализа, проведенного для полисилоксана *35 b*. При повышении температуры до 90 °C происходит кроссовер модуля упругости и модуля потерь, что говорит о переходе образца в вязко-текучее состояние.
8. Это может быть связано с несколькими причинами. Во-первых, полимеры, содержащие фрагменты дибензоилметана, имеют высокий индекс полидисперсности, и расчет необходимого количества ионов никеля может быть неверным. Также это может быть связано с пространственным расположением макромолекулы, при котором часть лигандов остается недоступной для ионов металла, и введение их избытка увеличивает вероятность образования комплекса.
9. Из коммерческих источников получены силоксановые субстраты *19 a* и *23*, остальные олигомеры и полимеры были синтезированы в рамках исследования методами анионной или катионной полимеризации.
10. 45 минут – это время достижения максимальной интенсивности люминесценции при воздействии паров аммиака. Отклик материала наблюдается практически сразу при введении аммиака: через 1 минуту интенсивность люминесценции увеличивается примерно в 8 раз, а через 5 минут – в 10, что может быть более практичным, чем 45 минут. Также стоит отметить, что исследования, проведенные нами, являются первичной качественной оценкой принципиальной возможности сенсинга, и для разработки практически ценных сенсоров нужны дополнительные исследования, которые будут проведены в дальнейшем.

На заседании 14 марта 2024 г. диссертационный совет принял решение: за разработку 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, присудить Ким Элеоноре Егоровне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 13 докторов наук по специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения и 3 доктора наук, приглашенных на разовую защиту, по специальности 1.4.3. Органическая химия, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 3 человека, проголосовали: за – 23, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного
совета 24.1.161.02, д.х.н., профессор

Пономарев Игорь Игоревич

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.161.02, к.х.н.

Беломоина Наталия Михайловна

14. 03. 2024 г.