

## Отзыв

официального оппонента Борщева Олега Валентиновича на диссертационную работу Миняйло Екатерины Олеговны «Синтез и исследование бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» и 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Диссертационная работа Миняйло Екатерины Олеговны посвящена синтезу бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций, отличающихся типом спейсера между карборсилановой и карборановой составляющими, и изучению их физико-химических свойств.

Дендримеры представляют собой высокоразветвленные, регулярные структуры, характеризующиеся близкой к идеальной монодисперсностью и большим разнообразием возможных функциональных групп, и являются предметом постоянных исследований в последние несколько десятилетий. Особое место среди дендримерных структур занимают карбосилановые дендримеры, благодаря таким свойствам, как низкие значения температур стеклования, хорошая растворимость в большинстве органических растворителей и удобная синтетическая схема получения. Все это, в комплексе с разнообразием возможных функциональных групп на внешней оболочке и химической инертностью карбосиланового ядра, делает их перспективными кандидатами на роль модельных объектов для изучения фундаментальной зависимости «структура – свойства». Подобным исследованиям посвящено большое количество публикаций и хорошо продемонстрировано, что, именно природа внешней оболочки карбосилановых дендримеров определяет их физико-химические свойства. Несмотря на это, особенности межмолекулярного взаимодействия самих гибридных дендримеров еще недостаточно исследованы. Поэтому, изучение влияния природы и структуры внешней оболочки на физико-химические свойства и особенности межмолекулярного взаимодействия карбосилановых дендримеров – **актуальное направление исследований.**

**Научная и практическая значимость** диссертационной работы не вызывают сомнений. Это обусловлено тем, что в работе впервые описан синтез новых индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов с различной функциональностью и двух рядов бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций, отличающихся типом внешней карборанильной оболочки. Комплексное изучение физико-химических свойств полученных дендримеров показало, что, варьируя структуру внешней оболочки и генерацию дендримеров, можно регулировать их

термические и реологические свойства, что можно назвать фундаментально значимым результатом диссертационного исследования. Также стоит отметить, что структура всех синтезированных соединений позволяет предполагать их практическое применение – в качестве стандартов, а также компонентов композиционных материалов для защиты от радиационного излучения и термоокислительной деструкции в случае дендримеров, в качестве модификаторов кремнийорганических полимеров по реакциям гидросилилирования и Пирса-Рубинштейна ( $-\text{SiH}$  функциональные соединения), связующего и прекурсора ( $-\text{SiOEt}$  функциональное соединение) для создания элементоорганических аэрогелей, высокотемпературных жидкостей (фенилсодержащее карборанильное производное), эффективного наполнителя для получения новых органо-неорганических композиционных материалов (полиэдрическое карборанильное производное) в случае индивидуальных соединений.

Диссертационная работа изложена на 162 страницах и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы, включающий 166 библиографических ссылок, и список научных публикаций автора по теме диссертации.

Во *введении* автором в полной мере обозначена актуальность, новизна и научно-практическая значимость исследования. Также приводится обоснование выбора именно полиэдрических карборанов в качестве модификаторов внешней оболочки карбосилановых дендримеров.

*Литературный обзор*, представленный автором, состоит из шести разделов и начинается с описания дендритных систем в целом и небольшого исторического экскурса, посвященного появлению такого класса соединений, как дендримеры. Первые два раздела литературного обзора посвящены обоснованию выбора в качестве объектов исследования именно карбосилановых дендримеров и описанию наиболее распространённой стратегии их получения. Третий и четвертый раздел посвящены способам модификации внешней оболочки карбосилановых дендримеров. Подробно рассмотрены подходы, основанные на модификации дендримеров по неопределённым связям. Основное внимание автор сосредоточил на анализе работ, в которых в качестве инструмента модификации использована реакция гидросилилирования – классическая реакция в химии кремнийорганических соединений, также подробно рассмотрены методы «клик-химии», такие как реакция гидротииолирования, медь-катализируемое азидалкиновое циклоприсоединение, реакция Дильса-Альдера. Пятый раздел посвящен полиэдрическим карборанам и их производным, а также описаны примеры получения углерод-замещённых карборанкарбосилановых дендримеров. Шестой раздел кратко обобщает приведённые

литературные данные и обосновывает необходимость продолжения исследования карборанкарбосилановых дендримеров на основе уже бор-замещенных производных полиэдрических карборанов. Литературный обзор изложен логично и последовательно, и в нём представлены и обсуждены все необходимые для работы литературные данные.

Основное содержание диссертационной работы приведено в главе «Обсуждение результатов». Глава разбита на шесть больших разделов. Первый раздел посвящён получению модельных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов. В разделе представлены схемы синтеза кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакции радикально инициируемого гидротиилирования 9-меркапто-*m*-карбораном кремнийорганических прекурсоров, содержащих двойные связи. Данный синтетический подход относится к «клик-реакциям», нетребователен к условиям проведения процесса, характеризуется малым количеством побочных продуктов и позволяет с высокими выходами получать целевые продукты. по целевому продукту и характеризующихся малым количеством побочных продуктов. Стоит отметить, что полученные соединения – первые примеры получения кремнийорганических карборанильных производных по реакции гидротиилирования кремнийорганических соединений 9-меркапто-*m*-карбораном. Далее описан синтез кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакции каталитического гидросилилирования 9-аллил-*m*-карбораном кремнийорганических прекурсоров, содержащих Si-H группы. Все полученные таким образом карборансодержащие кремнийорганические соединения содержат реакционноспособные функциональные групп, что подразумевает возможность их практического применения. Подводя итог первому разделу, было изучено протекание реакций гидротиилирования и гидросилилирования модельных кремнийорганических соединений меркапто и аллильными бор-замещенными производными полиэдрических карборанов и подобраны оптимальные условия проведения данных процессов. Следующие три раздела представляют собой ключевую часть работы и описывают синтез (второй раздел) и исследование физико-химических свойств (третий и четвертый разделы) двух типов карборансодержащих карбосилановых дендримеров, отличающихся строением внешней карборанильной оболочки и плотностью ее упаковки. Для получения бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров с «плотной» оболочкой использована реакция радикально инициируемого гидротиилирования, позволившая получить с хорошими выходами дендримеры первой, третьей и пятой генераций, содержащих 8, 32 и 128 карборановых фрагментов соответственно. Бор-замещенные карборанкарбосилансилоксановые дендримеры с «разреженной» оболочкой были получены по реакции гидросилилирования, причем в качестве карборанильного

модификатора автором было использовано одно из модельных функциональных соединений. Таким образом были получены дендримеры первой, третьей и пятой генераций, но уже содержащие 4, 16 и 64 карборанильных фрагмента на периферии. Далее следует подробное описание исследования физико-химических свойств полученных дендримеров такими методами, как вискозиметрия в растворе, динамическое рассеяние света, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, реометрия в блоке. Комплексное изучение свойств полученных дендримеров и их сопоставление позволило количественно оценить различия между «плотной» и «разреженной» упаковкой карборанильных фрагментов на периферии дендримеров. Так, например, показано, что удлинение спейсера между карбосилановой и карборанильной составляющими дендримеров с «разреженной» оболочкой приводит к смещению значений температуры стеклования в область отрицательных температур по сравнению с ее значениями для соответствующих дендримеров с «плотной» оболочкой. Отдельно стоит отметить результаты исследования реологического поведения, которые наглядно иллюстрируют изменение характера межмолекулярного взаимодействия исследуемых объектов по мере уплотнения внешней оболочки дендримеров. Пятый раздел *«обсуждения результатов»* посвящен функционализации кремнийорганических производных полиэдрических карборанов по реакционноспособным -СН группам полиэдров, что подтверждает преимущество использования в данном диссертационном исследовании именно бор-замещенных производных полиэдрических карборанов. В заключительном шестом разделе обсуждается потенциальное применение полученных карборансодержащих дендримеров в качестве модельных наполнителей для создания карборансилоксановых «молекулярных композитов». Несомненным достоинством этого раздела можно отметить тот факт, что автором дополнительно был синтезирован ряд карборансодержащих полисилоксанов, отличающихся содержанием карборановых фрагментов в структуре, и изучено влияние структуры данных полимеров на их термические и реологические свойства. Такой подход позволил подобрать наиболее подходящую полимерную матрицу для моделирования карборансилоксановых молекулярно-наполненных систем и изучения уровня взаимодействия между матрицей и дендримерными наполнителями. Исходя из приведённых в этом разделе данных, можно сделать вывод, что полученные в работе результаты обладают большим потенциалом для практического применения.

В *экспериментальной части* представлено описание использованных в работе методов анализа, очистки и исследования, методики синтеза индивидуальных бор-замещенных карборанильных производных кремнийорганических соединений различного строения, бор-замещенных карборанкарбосилановых дендримеров первой, третьей и пятой

генераций, бор-замещенных карборанкарбосилансилоксановых дендримеров первой, третьей и пятой генераций, поликарборансилоксанов с различным содержанием полиэдрических карборанов, а также методики функционализации двух карборансодержащих соединений по -СН группам карборанового полиэдра. Все синтезированные соединения в полной мере охарактеризованы современными методами физико-химического анализа: ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия (в случае индивидуальных соединений), элементный анализ, гель-проникающая хроматография (в случае дендримеров и полимеров). Методики синтеза описаны достаточно подробно, и нет никаких сомнений в том, что, в случае необходимости, их удастся успешно воспроизвести.

Раздел «*Выводы*» логично завершает диссертационную работу. Все выводы хорошо обоснованы и согласуются с разделом «*Обсуждение результатов*». Также в данном разделе присутствует описание перспектив дальнейшего развития работы.

Диссертационная работа Миняйло Е.О. написана хорошим научным языком, изложена логично. Полученные в работе результаты имеют высокий научный уровень и не вызывают сомнений.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей, в том числе в высокорейтинговых изданиях квартиля Q1, из чего следует, что полученные результаты признаны международным научным сообществом, что, в свою очередь, дополнительно подтверждает их высокий научный уровень. Результаты работы также представлены в 6 тезисах докладов на конференциях.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1) В работе не приводятся данные ГПХ анализа реакционных смесей получения дендримеров, очистку которых проводили на препаративном хроматографе. От каких побочных продуктов реакций очищали дендримеры данным методом?

2) Есть ли предположение почему температура начала разложения в аргоне для карборанкарбосилансилоксановых дендримеров значительно выше чем для карборанкарбосилановых?

3) В разделе посвященном «молекулярным композитам» описаны системы с соотношением матрица : наполнитель 2 к 1 по массе (50 масс.%). Чем обусловлен выбор такой концентрации наполнителя?

Все вышеуказанные вопросы и замечания имеют частный характер и не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой диссертационной работы. Работа является законченным научным исследованием, обладает значительной научной новизной, а её

результаты обладают большим потенциалом как для практического применения, так и для дальнейших фундаментальных исследований.

Таким образом, диссертационная работа Миняйло Екатерины Олеговны «Синтез и исследование бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в н.п. 914 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утверждённом Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Миняйло Екатерина Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокмолекулярные соединения и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

**Официальный оппонент:** заведующий лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

доктор химических наук (специальность 1.4.7 – Высокмолекулярные соединения)

Телефон: +7 (495) 332-58-97

Email: [borshchev@ispm.ru](mailto:borshchev@ispm.ru)

**Борщев Олег Валентинович**

«09» января 2024 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Почтовый адрес: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Телефон организации: +7 (495) 335-91-00

Адрес электронной почты организации: [getmanovaev@ispm.ru](mailto:getmanovaev@ispm.ru)

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Борщева Олега Валентиновича удостоверяю.

Учёный секретарь ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, кандидат химических наук

Гетманова Елена Васильевна



«10» января 2024 г.