

ОТЗЫВ

официального оппонента Зайцева К.В.

на диссертацию 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

Диссертация Миняйло Екатерины Олеговны посвящена карборанильным функционализированным дендримерам силанового ряда. Объединение в одной молекуле уникальных свойств двух составляющих (гибкий карбосилановый остов и жесткие карборанильные группы) позволило обоснованно рассчитывать на выявление уникальных свойств. Данное направление сформировалось на стыке нескольких областей: химии элементоорганических соединений, химии полимеров, наук о материалах. В работе представлены методы синтеза модельных соединений, дендримеров типа «карбосилановое ядро – плотная карборанильная оболочка», «карбосилановое ядро – разреженная карборанильная оболочка», а также поликарборансилоксанов указанного типа, исследованы их структурные особенности, а также свойства (термические, реологические). Изучены карборансодержащие карбосилановые дендримеры первой, третьей и пятой генераций; эти типы отличаются структурой и плотностью внешней карборанильной оболочки. Исследовано влияние структуры и типа заместителей (оболочки дендримеров) на физико-химические свойства, что особенно важно для фундаментальных исследований и дизайна новых материалов с управляемыми характеристиками.

Учитывая все вышесказанное, **актуальность** диссертации Миняйло Е.О. представляется очевидной.

Научная новизна диссертации Миняйло Е.О. состоит в разработке эффективных методов синтеза дендримеров карборансиланового ряда высших (третья, пятая) генераций, перспективных для дальнейшего применения.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении корреляции между структурными особенностями полученных соединений и их физико-химическими свойствами,

что особенно важно для фундаментальной химии элементоорганических соединений и полимеров, дизайна новых материалов на их основе. Автор установила, что при изменении внешней оболочки дендримеров, их генераций можно управлять термическими и реологическими свойствами этих веществ.

Практическая значимость диссертационной работы Миняйло Е.О. заключается в разработке эффективных и простых методов синтеза целевых соединений с использованием реакций гидросилилирования и гидротииолирования, установлении корреляций между структурой и физическими свойствами карборансилановых дендримеров. Полученные соединения можно использовать в качестве исходных реагентов для последующей модификации, а также в производстве композиционных и иных материалов на их основе (защита от радиации, термической и окислительной деструкции; высокотемпературные жидкости), что особенно важно для отечественной импортонезависимой технологии и промышленности.

Структура диссертации Миняйло Е.О. включает все основные разделы, принятые в работах на соискание ученой степени кандидата химических наук: Введение, Литературный обзор, Обсуждение результатов, Экспериментальная часть, Выводы, Список литературы, Список публикаций Автора по теме диссертации.

Во Введении Автор обосновала актуальность представленного исследования, указала степень разработанности темы и научную новизну, сформулировала цели и задачи своей Диссертации, описала практическую и теоретическую значимость работы, описала методологию и методы исследования, обобщила основные положения, выносимые на защиту, указала личный вклад в работу.

В Литературном обзоре проанализированы известные данные по карбосилановым дендримерам, рассмотрены методы их синтеза с особым вниманием к модификации связи Si-Si, а также реакциям гидросилилирования, гидротииолирования, азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) и реакции Дильса-Альдера с участием непредельных Si-производных. В общем, литературный обзор весьма полезен для глубокого понимания химических и физико-химических особенностей рассматриваемых соединений.

В Обсуждении результатов (шесть разделов) рассмотрены разработанные автором методы синтеза, структурные особенности, свойства и применение исследуемых кремнийорганических производных, перспективы практического применения карборанкарбосилановых дендримеров. Специально хотел бы отметить раздел по

функционализации С-Н-связей карборанового остова как развитие методов классического металлоорганического синтеза (использование реакции литирования).

В Экспериментальной части весьма подробно описаны синтетические методики, представлены детали проведения всех экспериментов с указанием основных характеристик используемого оборудования и полученных соединений.

Идентичность полученных соединений установлена на основании ряда современных физико-химических методов (спектроскопия ЯМР ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si , ИК-спектроскопия, в ряде случаев масс-спектрометрия с электроспрей ионизацией; ГПХ; состав новых соединений подтвержден данными элементного анализа). Кроме того, изучены термические (ТГА, ДСК), реологические и гидродинамические (вискозиметрия, динамическое рассеяние света) свойства синтезированных соединений. Все это однозначно свидетельствует о достоверности полученных результатов, корректности сделанных выводов.

Выводы работы Миняйло Е.О. достаточно полно отражают достижения Автора, соответствуют содержанию работы, не противоречат литературным данным.

Список цитируемой литературы (166 наименований) достаточно полный; в значительной степени включает свежие работы (после 2000 года более 65%), что дополнительно указывает на высокую актуальность и значимость диссертационного исследования.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание Диссертации. Результаты работы можно считать в высокой степени новыми. Основные результаты Диссертации опубликованы в журналах, рекомендованных для представления данных диссертационных исследований (5 статей), а также были представлены на научных конференциях (6 тезисов докладов на российских конференциях).

Перспективы дальнейшего развития направления, предложенного в работе, весьма широки. В частности, эти данные важны для получения новых материалов с улучшенными термическими и гидродинамическими свойствами.

Результаты данного диссертационного исследования представляют интерес для широкого круга исследователей, работающих как в элементоорганической химии, так и в смежных областях (полимеры, органическая химия, науки о материалах). В результате проведенной работы цель Диссертации, состоящая в синтезе и исследовании свойств бор-замещенных карбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров высоких генераций, полностью решена. Диссертация Миняйло Е.О. вносит значимый вклад в химию высокомолекулярных соединений, в химию элементоорганических соединений, позволяет

установить существенные корреляции между структурными особенностями карборанилсилановых производных и их физико-химическими свойствами.

В работе установлены важные закономерности, что дополнительно подчеркивает четкое планирование проводимых в Диссертации исследований. **Научные положения**, выносимые на защиту, **обоснованы**, являются в значительной степени новыми.

Основные достоинства работы Миняйло Е.О. состоят в следующем:

- 1) мультидисциплинарный характер исследования, включающий изучение как элементоорганических соединений, так и полимеров;
- 2) установленное Автором отсутствие зависимости вязкости полученных в работе дендримеров от концентрации;
- 3) использование простых, региоселективных (например, C-H-литирование карборанильных производных в присутствии Si-CH₂-групп) и эффективных реакций (типа click-химии; реакции гидротииолирования и гидросилилирования) в качестве методов синтеза, а также применение доступных реагентов, при этом все синтезы могут быть легко масштабированы;
- 4) использование широкого круга субстратов (аллильные и винильные производные в качестве субстратов и силаны, силоксаны в качестве реагентов);
- 5) привлечение разнообразных физико-химических методов для идентификации полученных соединений и изучения их свойств;
- 6) установление корреляций «структура – свойство» (влияние «плотной» и «разреженной» карборанильной модификации дендримеров на температурные параметры и реологическое поведение). Так, температура стеклования полимерных карборансилосанов возрастает с увеличением количества карборанильных групп.

В диссертации отсутствуют принципиальные недостатки. В качестве замечаний следует указать следующие:

- 1) В тексте (Диссертация, Автореферат) использованы неудачные выражения: «...реакции каталитического гидросилилирования кремнийгидридных групп ... 9-аллил-м-карбораном» (стр. 5, Автореферат), «...структуру карбосилановых дендримеров образует сочетание четырехвалентных атомов углерода и кремния» (стр. 13, Диссертация), «...грам+, ... грам-бактерий» (стр. 17, Диссертация), «...агентов, которые представляют из себя» (стр. 23, Диссертация), «... специфические (?) взаимодействия этиленоксидных фрагментов» (стр. 24,

Диссертация), «...введение серУсодержащих фрагментов» (стр. 44, Диссертация), «...с последующей заменой атома галогена на азидную группу» (стр. 44, Диссертация), «данные ЯМР» (стр. 46, Диссертация; данные спектроскопии ЯМР), «...реакцию [2+3] циклоприсоединения» (стр. 47, Диссертация; [3+2]), «ароматических циклопентадиенонов» (стр. 53, Диссертация) и др.

2) Не понятно, какие именно «межмолекулярные взаимодействия» (стр. 18, Автореферат)/«межмолекулярные специфические взаимодействия» (стр. 21, Автореферат) (стерические? электростатические?), и каким образом они объясняют свойства исследованных соединений.

3) Для ряда соединений (28; полимеры 30-32) в Экспериментальной части Диссертации представлены только данные спектроскопии ЯМР ^1H , что явно не достаточно для полной идентификации новых элементоорганических производных.

4) Не ясно, почему для соединений 6 и 7 (стр. 67, Диссертация) выход составляют 62 и 65%, соответственно, хотя «реакция гидротииолирования протекает быстро, региоселективно и без побочных продуктов» (стр. 71, Диссертация).

5) Не ясно, каким конкретно образом (интермедиаты, путь реакции, ускоряющее действие карборанильной группы) протекает миграция двойной связи из терминального во внутреннее положение как побочный процесс при действии катализатора Карстеда на аллильное карборанильное производное 8 (стр. 75, Диссертация).

6) Описание экспериментальных деталей в ряде случаев требует большей детализации. Так, в спектрах ЯМР ^1H для соединения 5 (стр. 124, Диссертация) сигнал SCH_2 группы должен быть представлен в виде одной цифры (не интервала), иметь мультиплетность «т» с указанием КССВ. Для соединения 6 (стр. 124, Диссертация) пропущены условия (элюент) проведения хроматографии.

7) В списке литературы часть источников содержит неполные библиографические данные (ссылки [6], [11], [18], [20], [22]).

8) В диссертации и в автореферате присутствует незначительное количество опечаток.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости представленного диссертационного исследования. Диссертация Миняйло Е.О. является законченным исследованием, в котором решены важные научные и прикладные задачи современной химии. Содержание диссертации соответствует паспортам специальностей 1.4.7

Высокомолекулярные соединения и 1.4.8 Химия элементоорганических соединений. По объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости данная 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.

Таким образом, соискатель, Миняйло Екатерина Олеговна, безусловно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 Высокомолекулярные соединения и 1.4.8 Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

доктор химических наук (специальность 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений)

Телефон: +7 (495) 939-1234

zaitsev@org.chem.msu.ru

Зайцев Кирилл Владимирович

"27" декабря 2023 г.

Подпись Зайцева К.В. удостоверяю:
И.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
Д.х.н., профессор
Карлов Сергей Сергеевич



Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Химический факультет
Почтовый адрес: 119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
Тел: +7 (495) 939-3571
Адрес электронной почты: dekanat@chem.msu.ru