



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454

тел.: (499) 600 80 80, факс: (495) 434 92 87

e-mail: mirea@mirea.ru, http://www.mirea.ru

26.12.2023 № НП-1999/67

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор ФГБОУ ВО

«МИРЭА – Российский
технологический университет»

д.х.н., проф. Прокопов Н.И.



26 декабря 2023 г.

на № _____ от _____

Отзыв ведущей организации

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

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
научным специальностям 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения и
1.4.8. - Химия элементоорганических соединений

На данном этапе развития химии дендримеров все большее значение приобретает изучение проблем упаковки и зависимости свойств дендримеров от номера генерации и строения внешнего слоя, что позволяет говорить об установлении фундаментальной зависимости «структура – свойство» и создании материалов с четко заданными ценными свойствами. С этой точки зрения интересными соединениями для создания новых гибридных структур представляются карбосилановые дендримеры. Они обладают рядом ценных свойств, таких как низкие значения температур стеклования, хорошая растворимость в большинстве органических растворителей, и удобная синтетическая схема получения и разнообразие возможных функциональных групп на внешней оболочке. Все это в комплексе с химической инертностью карбосиланового ядра делает их идеальными кандидатами на роль модельных объектов для изучения взаимосвязи «структура – свойства».

Таким образом, изучение влияния природы и структуры внешней оболочки на физико-химические свойства и особенности межмолекулярного взаимодействия карбосилановых дендримеров является **актуальной** задачей.

Структура диссертационной работы и ее содержание.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 166 наименований. Работа изложена на 162 страницах и содержит 13 таблиц и 96 рисунков.

Во *введении* автором сформулированы актуальность работы, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, личный вклад автора и сведения об апробации работы.

В *литературном обзоре* проведен анализ работ, посвященных синтезу и исследованию свойств карбосилановых дендримеров с различными фрагментами на внешней оболочке. Подробно рассмотрены основные синтетические подходы к функционализации карбосилановых дендримеров по неопределенным связям. Также отдельно автором рассмотрен такой класс элементоорганических соединений, как полиэдрические карбораны, рассмотрены карбосилановые дендримеры, модифицированные углерод-замещенными полиэдрическими карборанами. Дано четкое обоснование актуальности получения бор-замещенных карбосилановых дендримеров различных генераций.

Обсуждение результатов состоит из шести разделов, посвящённых синтезу модельных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов, карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров с «плотной» и «разреженной» карборанильной внешней оболочкой, исследованию физико-химических свойств дендримеров и возможности их функционализации по -СН группам карборанового остова, синтезу поликарборансилоксановых полимерных матриц и исследованию их свойств для оценки потенциального применения дендримеров.

Следует отметить систематический подход автора к проведению диссертационного исследования. Изучение особенностей протекания реакций радикально инициируемого гидротиилирования и каталитического гидросилилирования на примере взаимодействия бор-замещенных полиэдрических карборанов и модельных кремнийорганических соединений

позволило выявить возможные побочные реакции в данных процессах и в дальнейшем эффективно провести модификацию таких сложных систем, как карбосилановые дендримеры.

Автором проведены комплексные исследования физико-химических свойств дендримеров, такими методами, как термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, динамическое рассеяние света, реометрия в растворе и блоке и хорошо показано, как изменение строения и плотности внешней карборановой оболочки влияет на свойства дендримеров в целом. Так, например, 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. Также в работе установлено, что генерация дендримеров с «разреженной» карборанильной оболочкой оказывает определяющее влияние на реологическое поведение таких соединений – дендримеры первой и третьей генерации ведут себя как ньютоновские жидкости, а дендример пятой генерации как псевдопластичная жидкость.

Также следует признать оригинальным решение автора диссертации синтезировать ряд полимерных карборансилоксанов с различным содержанием карборанильных фрагментов и исследование их физико-химических свойств для оценки потенциального практического применения карборансодержащих дендримеров. Проведенные исследования реологического поведения таких поликарборансилоксанов дают основание предполагать, что, в зависимости от содержания карборанов в структуре полимеров, в таких системах проявляется микрофазовое разделение силоксановых и карборановых фрагментов. Такие полимеры представляются перспективными матрицами для создания карборансилоксановых «молекулярных композитов», в то время как карборансодержащие карбосилановые дендримеры могут выступать модельными наполнителями для моделирования таких систем. В данной работе на примере двух систем *«линейная поликарборансилоксановая матрица : карборансодержащий молекулярный наполнитель»*, методом совмещения в растворе с последующим удалением растворителя, получены первые молекулярные композиты на основе карборансилоксанов. Также показано, что, варьируя структуру внешней карборанильной оболочки таких дендримеров, можно регулировать степень взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя.

В экспериментальной части приведена информация о реагентах и методах исследования, подробно описан синтез модельных кремнийорганических производных по реакциям гидротииолирования и гидросилилирования, бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров первой, третьей и пятой генераций, модификаций полиэдрических карборанов по -СН группам, синтез поликарборансилоксанов с различным содержанием карборанильных фрагментов.

Выводы работы четко сформулированы и отражают информацию об основных достижениях диссертационного исследования.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение:

- Впервые синтезированы новые бор-замещенные карборанкарбосилановые и карборанкарбосилансилоксановые дендримеры различных генераций, отличающиеся типом спейсера между карборсилановой и карборановой составляющими, проведено комплексное исследование их физико-химических свойств;
- Показано, что, варьируя структуру внешней оболочки и генерацию дендримеров, можно регулировать их термические и реологические свойства;
- Синтезирован ряд бор-замещенных поликарборансилоксанов с различным содержанием полиэдров в структуре, как перспективных матриц для получения карборансилоксановых композитов;
- Структура синтезированных дендримеров и их свойства предполагают возможность их использования в качестве стандартов, а также компонентов композиционных материалов для защиты от радиационного излучения и термоокислительной деструкции;
- Впервые показана возможность получения кремнийорганических карборанильных производных 9-меркаптом-*m*-карборана по реакции гидротииолирования кремнийорганических соединений, содержащих двойные связи. Полученные соединения могут быть использованы в качестве высокотемпературных жидкостей (в случае фенилсодержащего карборанильного производного) и в качестве эффективного наполнителя для получения новых органо-неорганических композиционных материалов (в случае полиэдрического карборанильного производного);

- Синтез ранее не описанных индивидуальных кремнийорганических производных бор-замещенных полиэдрических карборанов по реакции гидросилилирования также представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с практической, поскольку наличие в их структуре различных функциональных групп предполагает дальнейшее их использование в качестве модификаторов кремнийорганических полимеров по реакциям гидросилилирования и Пирса-Рубинштейна (в случае $-\text{SiH}$ функциональных соединений), в качестве связующего и прекурсора (в случае $-\text{SiOEt}$ функциональных соединений) для создания элементоорганических аэрогелей, востребованных в современном материаловедении.

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 5 статьях в рецензируемых научных журналах и 6 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. Высокмолекулярные соединения** в пунктах: «2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров...», «3. Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных ...», «6. Решение теоретических задач, связанных с моделированием молекулярной и надмолекулярной структуры олигомеров, полимеров... Разработка модельных представлений о смесях полимеров и полимеров с функциональными ингредиентами и их применение», «7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов», «9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» и паспорту специальности **1.4.8. Химия элементоорганических соединений** в пунктах: «1. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», «6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство», «7. Выявление практически важных свойств элементоорганических

соединений».

По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

- 1) Какие особенности протекания реакции гидротииолирования были выявлены на примере получения модельных кремнийорганических производных полиэдрических карборанов?
- 2) Не совсем понятно значение термина «молекулярный наполнитель», использованного диссертантом в разделе 3.6 *«Перспективы практического применения карборанкарбосилановых дендримеров»*. Рекомендуется более четко давать определения используемым в тексте диссертационной работы терминам;
- 3) Что можно сказать о совместимости карборанов с не модифицированными полисилоксанами?
- 4) В разделе 5 *«Выводы»* автор приводит перспективы дальнейшей работы по теме диссертационного исследования. Насколько описанные планы перспективны с экономической точки зрения?
- 5) Целесообразным было бы ввести раздел *«Список сокращений и условных обозначений»*;
- 6) В тексте диссертационной работы присутствует некоторое количество опечаток, орфографических и пунктуационных ошибок, например, на стр. 22 «... под действием сдвиговой деформацией и температуры», должно быть «... под действием сдвиговой деформации и температуры», на стр. 57 «Реакционная способность карборанов, проявляется не только по связям С-Н...», должно быть «Реакционная способность карборанов проявляется не только по связям С-Н...».

Приведенные замечания ни в коей мере не умаляют достоинства работы. Работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования и, несомненно, имеет высокую научную и практическую значимость. Автореферат работы полностью отражает содержание работы.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть полезны для специалистов, работающих в области химии высокомолекулярных и элементоорганических соединений: Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.

Ениколопова РАН, ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» и др.

Заключение по диссертационной работе.

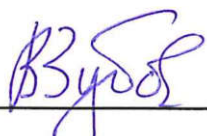
Диссертационная работа Миняйло Екатерины Олеговны «Синтез и исследование бор-замещенных карборанкарбосилановых и карборанкарбосилансилоксановых дендримеров различных генераций» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований содержится фундаментально значимое решение научной задачи по установлению влияния структуры внешней карборанильной оболочки на физико-химические свойства карбосилановых дендримеров различных генераций, а также оценка потенциального применения синтезированных в ходе проведения диссертационного исследования соединений, что имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений.

По своему содержанию диссертационная работа **соответствует** направлениям исследования научных специальностей 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (п. 2, 3, 6, 7, 9) и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (п. 1, 6, 7) и полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в н.п. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 355), а ее автор, Миняйло Екатерина Олеговна, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Доклад Миняйло Е.О. был заслушан и обсужден на совместном заседании двух кафедр: кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева и кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова. Протокол № 5 от 21 декабря 2023 г.

Отзыв подготовили:

Зубов Виталий Павлович


25.12.2023

Доктор химических наук (специальность 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»), профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"
Должность: профессор кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

Кирилин Алексей Дмитриевич



25.12.2023

Доктор химических наук (специальность 02.00.08 – «Химия элементоорганических соединений»), профессор

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Должность: заведующий кафедрой Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова


Сайт организации: <https://www.mirea.ru>

Электронная почта организации: mirea@mirea.ru

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

Подписи Зубова В.П. и Кирилина А.Д. заверяю:

Первый проректор



Н.И. Прокопов

26.12.2023

Чвалун Сергей Николаевич
8(499)600-80-80 доб. 31262
chvalun@mirea.ru
вн. № 0000-0000019017