

**ОТЗЫВ официального оппонента на диссертацию на соискание ученой
степени кандидата химических наук**

Пановой Людмилы Викторовны на тему:

«Получение аэрогелей, модифицированных производными ферроцена»

1.4.3. Органическая химия

В диссертационной работе Пановой Людмилы Викторовны «Получение аэрогелей, модифицированных производными ферроцена» применяются методы сверхкритических флюидных технологий для решения важной практической задачи получения аэрогелей, модифицированных металлоорганическими фрагментами. В последние десятилетия проявляется повышенный интерес к созданию материалов на основе аэрогелей, эволюционируя от традиционных неорганических аэрогелей к новым типам материалов с уникальными физическими и химическими свойствами и функциональными возможностями. Традиционные аэрогели на основе оксида кремния имеют серьезные ограничения в практических приложениях вследствие своей хрупкости, плохих механических свойств и подверженности к набуханию (деликвесценции). Развиваемые в настоящее время аэрогелевые композитные материалы имеют высокий потенциал для преодоления этих ограничений, на основе технологий настраиваемой площади поверхности и пористости, демонстрируют отличные тепловые, оптические, электрические, адсорбционные и каталитические свойства. Эти свойства делают их перспективными для использования в различных областях, таких как строительство, теплоизоляция, аэрокосмическая отрасль и многие другие. Кроме этого, композиты на основе аэрогелей активно применяются как носители для катализаторов, радикально изменяющих их каталитическую активность. Наконец, такие композиты исследуются в контексте создания новых материалов с заданными свойствами для медицины и электроники. В последнее время исследования аэрогелей и их

композитов, в основном, сосредоточены на компаундировании с другими многофункциональными наночастицами, что придает новым материалам комплексные свойства. В представленной работе, в качестве таких наноматериалов исследуются металлоорганические фрагменты, что и определяет ее **актуальность**. Аэрогельные композиты, модифицированные производными ферроцена, являются высокоэффективными адсорбентами тяжелых металлов и других поллютантов, используются в органическом синтезе в качестве катализаторов, благодаря способности легко переходить между степенями окисления Fe(II) и Fe(III), используются в электрохимических процессах. С другой стороны, производные ферроцена очень удобны для модификации аэрогелей, поскольку в этом случае проблема включения металлоорганического соединения в структуру аэрогеля просто решается за счет вариации его структуры. Кроме этого, химическая природа введенного железа надежно доказывается методом Мессбауэровской спектроскопии. Эти аргументы и являлись базовыми при проведении диссертационной работы соискателя.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 2), обсуждение результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), заключения, списка литературы из 127 наименований.

В обзоре литературы рассмотрены имеющиеся данные по исследуемым системам. В нем подробно освещены основные принципы синтеза аэрогелей, особенности их формирования для аэрогелей на основе резорцина и его производных и формальдегида, а также оксида кремния. Отдельной частью этой главы является обзор методов получения соединений со связью C-Si, поскольку для модификации силоксановых аэрогелей были выбраны производные ферроцена, содержащие кремний в боковом заместителе. Третья часть обзора посвящена обсуждению механизма реакций гидросилилирования и влияние металла в катализаторе на эти реакции.

Обзор литературы производит приятное впечатление, в нем с необходимой подробностью изложены все аспекты изучаемых в работе

процессов, отмечены нерешенные к моменту планирования диссертации проблемы.

В третьей главе представлены и обсуждены основные результаты работы. Эта глава разделена на четыре попарно-связанных между собой части. Вначале обсуждаются результаты автора по синтезу и модификации резорцин-формальдегидных аэрогелей, далее показаны результаты по получению азотсодержащих производных ферроцена, азот- и ферроценсодержащих аэрогелей. Третья часть посвящена изучению гидросилилирования алкенов и алкинов силанами, а последняя – получению модифицированных силоксановых аэрогелей.

В тексте работы были обсуждены ряд **практически значимых результатов диссертации:**

- Были получены аэрогели из 5-метилрезорцина, и резорцина. В контрольных экспериментах выделены и установлены промежуточные соединения, образующиеся при взаимодействии ферроценилметанола с резорцином и 5-метилрезорцином.
- Методом мессбауэровской спектроскопии подробно изучены образцы из каждой группы аэрогелей. Доказано, что разрушения металлоорганического каркаса не происходит как в случае резорцин-формальдегидных, так и силоксановых аэрогелей.

В четвертой главе описаны методики синтеза ферроценов, ферроценсодержащих дииминов, используемых для модификации аэрогелей, методики получения аэрогелей. В этой части собрано огромное количество практического материала, многое из которого было сделано впервые.

В заключении обобщены результаты исследований, даны обоснованные рекомендации по практическому применению полученных в работе результатов и описаны возможности дальнейшего развития работы.

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором решены актуальные научные задачи. Все

перечисленные выводы и положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы. Основные результаты настоящей работы находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, опубликованными в литературе, материалы диссертации апробированы на научных конференциях, опубликованы в профильных журналах, что и определяет ее **достоверность**.

Новизна работы определяется тем, что предложены методики, позволяющие допировать резорцин-формальдегидные и силоксановые аэрогели производными ферроцена. Протестировано несколько производных ферроцена различного состава, установлен диапазон соотношений мономеров, при которых образуется аэрогель. Экспериментальным путем подобраны условия сушки гелей в среде сверхкритического диоксида углерода, оптимальные для каждой группы материалов.

Диссертационная работа написана хорошим литературным языком, структурирована, изложение логично, однако к ней имеются следующие замечания и вопросы:

1. В тексте диссертации встречаются опечатки и недочеты. Например, аббревиатура СКФ CO_2 – не расшифрована при первом упоминании и не используется далее. (стр. 22). В некоторых местах литературного обзора, текст носит характер конспективного обзора, а не критического анализа литературы. Например, длинные перечисления катализаторов без выделения ключевых тенденций или сравнительного анализа их эффективности. (стр. 20,23,27). «КССВ» (стр. 80) – аббревиатура не расшифрована.
2. В таблице 6 для аэрогелей указано теоретическое содержание железа и измеренное в эксперименте. Однако в тексте никак не обсуждается, на каком этапе происходит «потеря».
3. Утверждение «4 и 6 при введении малых количеств, проявляют активное участие в полимеризационных процессах» (стр. 52)

звучит как предположение, а не как доказанный факт. Возможно, что ответ на этот вопрос, при условии, что данные ИК спектроскопии оказались неинформативны, может следовать из данных КР-спектроскопии.

4. В тексте констатируется наличие железа в степенях окисления +2 и +3 и делается вывод о частичном окислении ферроцена до ферроцена. Однако, механизм окисления никак не обсуждается.
5. Удельная поверхность и пористость измерены, но для многих образцов отсутствуют данные по механической прочности (что критически важно для аэрогелей), термической стабильности в окислительной атмосфере (не только в инертной) и адсорбционной емкости.
6. Хотя и фиксируются изменения плотности и площади поверхности при введении ферроцена, интерпретация этих изменений часто поверхностна. Например, уменьшение площади поверхности объясняется "активным участием" ферроцена, но не обсуждаются возможные механизмы: блокировка пор, изменение механизма формирования каркаса, агрегация частиц и т.д.
7. Наблюдение резкого перехода к гидрофобности при определенном соотношении мономеров (7 и 9) объясняется лишь "наличием СН₃-групп". Возможно, что при высокой концентрации объемного ферроценового заместителя происходит изменение морфологии поверхности, что и приводит к гидрофобности.
8. Показано, что введение ферроценосодержащих силанов резко меняет пористую структуру (исчезают поры ~55 нм), но не предлагается модель, объясняющая, почему именно

ферроценовый фрагмент так влияет на процесс гелеобразования и формирование пор.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.3 – «Органическая химия» (по химическим наукам), а именно направлениям: 1 – Выделение и очистка новых соединений, 2 – Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования и 7 – Выявление закономерностей типа «структура – свойство». Диссертация также соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям «Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова».

Таким образом, соискатель Панова Людмила Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук

Директор Института

Киселев Михаил

в РАН им. Г.А. Крестова

28.10.2025

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

1.4.4. – Физическая химия

Адрес места работы:

153045, Ивановская область г. Иваново, ул. Академическая, д. 1,

Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова

Тел.: +7(4932)336265