

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Пановой Людмилы Викторовны
на тему: «Получение аэрогелей, модифицированных производными
ферроцена»
по специальности 1.4.3. Органическая химия**

Создание функциональных материалов с новыми, даже неожиданными свойствами – задача, которая в любом обществе не теряет своей актуальности никогда. Такими инновационными материалами, безусловно, являются аэрогели. Я думаю, некоторое время назад и не могли предположить, что появятся материалы с крайне низкой плотностью, которые могут по объему состоять более, чем из 99% воздуха, обладают уникально низкой теплопроводностью, изолирующими свойствами и т.д. Действительно, приблизительно 30 лет назад планировать широкие исследования и рассчитывать на масштабное использование аэрогелей не приходилось. Лишь очень ограниченный круг таких объектов, причем полученных очень капризными путями, оказывался доступным. Все изменилось, когда в лабораторную и производственную практику вышли методы работы в растворителях, находящихся в сверхкритическом состоянии. Освоение таких методик или технологий позволяет поставить приготовление аэрогельных материалов на надежный фундамент. Для каждого конкретного случая такую процедуру надо детально отрабатывать отдельно, но затем она воспроизводится и масштабируется абсолютно надежно.

Естественно, что спектр применений аэрогелей непрерывно растет, что, следовательно, приводит к появлению аэрогелей, обладающих новыми химическим составом и строением их ажурной матрицы. Их получают как из стандартных неорганических соединений, например, оксида кремния, так и из разных полимерных материалов, в том числе созданных природой. Использование аэрогелей в качестве перспективных катализаторов и адсорбентов, на мой взгляд, только начинается, и в связи с этим создание

аэрогельных металлосодержащих конструкций привлекает большой интерес. Однако работы по получению аэрогелей, содержащих металлоорганические функциональные группы, практически отсутствуют, и одна из этих пионерских работ представлена в виде диссертации Л.В. Пановой. Естественный и самый надежный путь - это модификация уже готового материала, но даже в тех случаях, когда модифицирующий компонент был включен в основной полимеризационный процесс, никто до диссертанта успешно не использовал для этого металлоорганическое соединение, чем обусловлена основная новизна, а также практическая и теоретическая значимость данной работы. В работе Пановой Л.В. в качестве металлоорганических фрагментов использованы производные ферроцена. Они очень удобны для этого, так как сами по себе проявляют каталитические и другие полезные свойства. Их можно использовать и в качестве модели для решения общей проблемы включения металлоорганического соединения в каркас аэрогеля и тем самым доказать ее решаемость уже и для других объектов. Кроме того, можно и легко в уже готовом аэрогеле определить без его разрушения химическую природу введенного железа в виде ферроценового производного методом Мессбауэровской спектроскопии.

В целом, новизна полученных результатов состоит в следующем:

- разработаны многостадийные методики получения модифицированных производными ферроцена резорцин-формальдегидных аэрогелей. Установлено, что аэрогели могут быть получены с использованием ферроценсодержащих спиртов, простых эфиров или амидов;
- разработана препаративная методика получения ферроценсодержащих алкоксисиланов путем гидросилилирования в присутствии катализатора Карстедта ферроценсодержащих алкинов и терминальных алкенов;
- разработаны многостадийные методики получения модифицированных производными ферроцена силоксановых аэрогелей, которые могут быть получены с использованием ферроценсодержащих аминов и алкоксисиланов.

- определены верхние границы стабильности для аэрогелей по содержанию ферроценовых звеньев. Показано, что в каждом случае ферроценовые фрагменты встраиваются в полимерную цепь без разрушения сэндвичевого каркаса.

Достоверность полученных результатов подтверждается широким комплексом физико-химических методов характеристики полученных соединений и материалов, публикацией полученных материалов в ведущих журналах в данной области науки (5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3. Органическая химия), а также апробацией на профильных научных конференциях

Диссертация построена традиционным образом, изложена на 153 страницах, содержит 90 рисунков и 24 таблицы и состоит из введения, обзора литературы из 127 наименований, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы из 127 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, степень разработанности темы, на основании этого сформулирована цель работы – разработка методов получения, а также установление структуры и свойств резорцин-формальдегидных и силоксановых аэрогелей, модифицированных производными ферроцена. Введение также содержит описание конкретных задач, необходимых для достижения этой цели, описание научной новизны полученных результатов, практической и теоретической значимости полученных результатов, положений, выносимых на защиту и другие необходимые разделы.

Литературный обзор достаточно подробный, содержит несколько разделов. Первый посвящен общим представлениям об аэрогелях, а также получению и модификации резорцин-формальдегидных и силоксановых аэрогелей. Другой – представленным в литературе методам получения

соединений со связью C-Si, важных для получения модифицированных силоксановых аэрогелей, механизмам реакций гидросилилирования, в том числе в присутствии различных металлокомплексных катализаторов. В нем достойно обоснован выбор объектов и задач исследования. Литературный обзор представляется содержательным, выделяет главное в имеющейся информации для решения задач диссертационной работы, написан хорошим литературным языком.

Обсуждение результатов отражает непростой путь Л.В. Пановой и ее коллег для достижения поставленных целей. Он отражает проделанную работу о том, как удалось связать процессы химического синтеза трехмерного композитного полимера и цепь фазовых трансформаций всего общего объема материала – реакционной среды. Эти фазовые трансформации включают стадию гелеобразования, протекающую синхронно с синтезом сополимера. Формирование надмолекулярной каркасной структуры гелей происходит в результате кинетически согласованного протекания целой серии химических реакций. Несмотря на то, что природа каждой из составляющих реакций обычно понятна, их совокупностью до сих пор удается управлять лишь путем направленного скрининга экспериментальных параметров.

Для обоих типов полимеров (резорцин-формальдегидных и силоксановых) подобраны и синтезированы необходимые функционально-замещенные ферроценовые производные, которые могут встраиваться в полимерную матрицу на стадии ее формирования в процессе реакции поликонденсации. При этом для обоих семейств материалов отработаны методики, в которых процесс формирования полимера кинетически синхронизирован с образованием геля. Впервые использован диоксан в качестве перспективного растворителя для получения резорцин-формальдегидных аэрогелей.

Полученные материалы были охарактеризованы широким комплексом физико-химических методов. Методом Мессбауэровской и

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было показано, что все железо в полученных материалах входит в состав ферроценовых колец, включенных в структуру аэрогеля и присутствует в двух степенях окисления. При протекании поликонденсации не происходит разрушения ферроценового каркаса, сэндвич-структура остается незатронутой. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии определено содержание железа в полученных материалах. Методом адсорбции азота была установлена удельная площадь поверхности образцов. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что все образцы являются мезопористыми с различным размером зерна, обусловленным влиянием ферроценовых заместителей ферроцена в образовании золь – геля. Методом термогравиметрического анализа в инертной атмосфере было установлено, что общий ход деградации модифицированных материалов совпадает с ходом деградации, характерным для резорцин-формальдегидных аэрогелей.

Методики синтеза и физико-химического анализа подробно описаны в экспериментальной части, в том числе методики процессов сушки с участием сверхкритического диоксида углерода, оказывающей одно из основных влияний на структуру образующихся аэрогелей.

После прочтения диссертации не возникает сомнений, что положения, выносимые на защиту, надежно обоснованы всем комплексом полученных результатов. На мой взгляд, они профессионально сформулированы и содержат основные достижения диссертационной работы Л.В. Пановой, где показано, что надежно работают предложенные методы получения групп гибридных резорцин-формальдегидных аэрогелей и гибридных силиконовых аэрогелей, а также ряда промежуточных соединений, которые были выбраны для получения этих материалов. То же самое можно отнести и к выводам работы, которые сформулированы более подробно и содержат ряд важных деталей, необходимых не только для воспроизведения полученных результатов, но и для дальнейшего развития этих работ. Полученные результаты и выводы создают надежный фундамент для получения широкого

спектра структурно аналогичных аэрогелей с включением металлокомплексов различной природы, в том числе обладающих и каталитическими свойствами.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации, которая написана хорошим языком и оформлена почти без опечаток.

Тем не менее, по работе Л.В. Пановой можно сделать ряд замечаний и сформулировать несколько вопросов.

1. В работе использован ряд металлсодержащих катализаторов, например, соединения титана и платины. Однако не ясно, какая доля из них находится в продуктах, и не описаны методы их детектирования.

2. Практически нет данных о химических свойствах получаемых материалов. Можно ли понять, как изменилась активность ферроцена при введении в аэрогели, например, в катализе?

3. Как определяли степень зрелости получаемых гелей и определяли ли зависимости свойств гелей от времени старения?

Однако указанные замечания и вопросы 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,

профессор кафедры химической кинетики химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Голубева Елена Николаевна

5.11.2025

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
химический факультет

Тел.: 7(495)939-16-71; e-mail: dekanat@chem.msu.ru