

## ОТЗЫВ

### официального оппонента на диссертацию

Пановой Людмилы Викторовны на тему: «Получение аэрогелей, модифицированных производными ферроцена», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

В материаловедении на протяжении многих лет наблюдается устойчивый интерес к созданию пористых материалов, обладающих высокими удельными поверхностями, низкой плотностью и регулируемыми физико-химическими свойствами. Среди таких материалов аэрогели занимают особое место благодаря своей уникальной структуре, сочетающей низкую теплопроводность, высокую пористость и возможность химической модификации поверхности. Особое внимание исследователей привлекает модификация аэрогелей металлоорганическими соединениями, что позволяет существенно расширить их функциональные характеристики. Введение металлоорганических компонентов способствует формированию гибридных структур, которые могут использоваться в том числе и в качестве каталитических систем. В качестве металлоорганической группировки автором были выбраны производные ферроцена, который химия и свойства которого хорошо изучены. Ферроцен термически устойчив, окрашен и допускает многократные обратимые ред/окс-превращения. Кроме того, ферроценовая система надежно детектируется в готовом материале, что позволяет надежно определить валентное состояние железа и его координационное окружение.

Однако исследований, посвящённых введению металлоорганических фрагментов непосредственно в структуру аэрогелей на стадии их синтеза, на сегодняшний день практически очень мало. Это подчёркивает как **научную новизну**, так и **актуальность работы** диссертационной работы Пановой Л. В., посвящена разработке и исследованию новых методов получения резорцин-формальдегидных аэрогелей и аэрогелей на основе оксида кремния,

модифицированных металлоорганическими производными ферроцена, химически встраиваемых в полимерную цепь.

Диссертационная работа имеет классическую и включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение и список литературы, содержащий 127 наименований. Диссертация изложена на 153 страницах, содержит 90 рисунков и 24 таблицы. Структура работы является логически выверенной, отражает последовательность решения поставленных задач.

Во введении автор обосновывает актуальность выбранного направления исследований, в том числе значение аэрогелей как перспективных наноструктурированных материалов с уникальными физико-химическими свойствами, описывает современное состояние проблемы модификации аэрогелей металлоорганическими соединениями. В разделе сформулированы цель и задачи работы, определены объект и предмет исследования, отражены научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации и публикациях автора.

Обзор литературы (глава 2) включает систематизированный анализ современных представлений о строении, свойствах и методах получения аэрогелей различных типов. Рассмотрены основные подходы к синтезу резорцин-формальдегидных и силикатных аэрогелей, методы их модификации солями переходных металлов, наночастицами и металлоорганическими соединениями. Значительное внимание уделено описанию реакций гидросилилирования как ключевого инструмента для введения ферроценовых фрагментов в структуру силоксановых аэрогелей. Проведённый обзор носит обстоятельный характер, демонстрирует глубокое знание автором теоретических и экспериментальных основ современной химии аэрогелей и обоснованность выбранного направления исследований.

В разделе «Обсуждение результатов» (глава 3) изложены оригинальные результаты автора по синтезу и исследованию аэрогелей, модифицированных производными ферроцена. Рассмотрены особенности получения резорцин-формальдегидных и силоксановых аэрогелей, содержащих ферроценовые

фрагменты, изучены реакции гидросилилирования ферроценсодержащих алкенов и алкинов, описаны условия формирования гелей и их сверхкритической сушки. Показано, что ферроценовые фрагменты успешно встраиваются в полимерную сеть без разрушения сэндвичевой структуры металлокомплекса, а полученные материалы обладают стабильностью и высокой степенью пористости.

В ходе выполненного диссертационного исследования Пановой Л. В. был получен ряд важных и интересных результатов, которые определяют научную новизну и практическую значимость работы. В частности, автор разработал многостадийные методики получения модифицированных производными ферроцена резорцин-формальдегидных аэрогелей, включающие синтез и формирование геля, подбор растворителя, очистку геля от примесей и сверхкритическую сушку. При этом производное ферроцена встраивается в полимерную цепь без разрушения сэндвичевой структуры металлокомплекса, а максимальное содержание железа в материале составляет 12.7 % по массе. Было установлено, что аэрогели могут быть получены с использованием ферроценсодержащих спиртов, простых эфиров или амидов. Определена верхняя граница стабильности для каждого типа аэрогелей по содержанию ферроценовых звеньев, ключевые физико-химические характеристики материалов. Показано, что в каждом случае ферроценовые фрагменты встраиваются в полимерную цепь без разрушения сэндвичевого каркаса. Автором была разработана препаративная методика получения ферроценсодержащих алкоксисиланов путем гидросилилирования в присутствии катализатора Карstedта ферроценсодержащих алкинов и терминальных алкенов. Разработаны многостадийные методики получения модифицированных производными ферроцена силоксановых аэрогелей с максимальным содержанием железа 9.8 % по массе. Установлено, что аэрогели могут быть получены с использованием ферроценсодержащих аминов и алкоксисиланов. Определена верхняя граница стабильности для материалов, полученных с использованием алкоксисиланов по содержанию ферроценовых звеньев, ключевые физико-химические характеристики материалов. Показано,

что в каждом случае ферроценовые фрагменты встраиваются в полимерную цепь без разрушения сэндвичевого каркаса.

Экспериментальная часть (глава 4) содержит подробные описания методик синтеза и характеристик полученных соединений, что свидетельствует о высокой воспроизводимости и корректности проведённых исследований. Автором применён широкий спектр современных физико-химических методов анализа — ИК-, ЯМР- и масс-спектропия, элементный анализ, СЭМ, Мёссбауэровская спектроскопия, адсорбция азота, что обеспечивает достоверность представленных данных.

В заключении подведены итоги исследования, сформулированы основные научные и практические результаты, подтверждающие достижение поставленных целей. При этом найденные автором эффективные и мягкие условия формирования ферроценсодержащих композитных аэрогелей, полученных модификацией классических резорцин-формальдегидных и силоксановых аэрогелей, создают надёжный фундамент для получения широчайшего спектра структурно аналогичных аэрогелей с включением металлокомплексов различной природы, в том числе, обладающих каталитическими свойствами.

Список литературы включает актуальные отечественные и зарубежные источники, отражающие современное состояние исследований в области химии аэрогелей и металлоорганических соединений.

В целом структура диссертации логична и последовательна, содержание разделов соответствует заявленной цели и задачам работы, а объём представленных материалов достаточен для подтверждения достоверности и научной значимости полученных результатов. Основное содержание изложено в 5 статьях 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. Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях, в том числе XXIII Ежегодной научной конференции отдела полимеров "Полимеры-2022" ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н. Н. Семенова РАН

(Москва, 2022), II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования» (Махачкала, 2021), XI научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Новосибирск, 2021), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2019).

Следует отметить, что принципиальных недостатков в работе Пановой Л. В. нет. Замечания носят характер пожеланий, а также касаются оформления работы:

- 1) Несмотря на то, что диссертационная работа представлена по специальности 1.4.3 – органическая химия, и вполне обоснованно основное внимание уделено синтезу прекурсоров, используемых для получения аэрогелей, и самих материалов, автору следовало бы добавить описание процесса сверхкритической сушки и его параметров в раздел Обсуждение результатов.
- 2) В литературном обзоре ряд иллюстраций и схем содержат надписи на английском языке, которые следовало бы перевести, поскольку вся диссертационная работа оформлена на русском языке.
- 3) В разделе Обсуждение результатов и Экспериментальная часть ряд соединений не пронумерован, хотя описывается, в том числе с приведением физико-химических характеристик. Также затрудняет восприятие текста широкое применение для описания исключительно номеров соединений, например «4 был получен по методике [95]» или «Как для материалов из 1, 2 и 4, так и для образцов из 1, 2 и 6»

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 соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и 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:

кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, ученый секретарь  
ого совета ЛС002.022.01,

Кучуров Илья Владимирович

Адрес: 119991, Москва, ленинский проспект, 47

Телефон: (499) 137-88-52

Адрес электронной почты:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

«27» октября 2025 года