

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
99.0.041.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
«ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» МИНОБРНАУКИ РФ ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 12 октября 2022 г. №36

О присуждении Жиганшиной Эльнаре Ринатовне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фотоинициирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными *o*-бензохинонами и α,α -бис(арилиден)циклопентанонами. Применение в стереолитографии», в виде рукописи, по специальностям 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – органическая химия (химические науки) принята к защите 15 июня 2022 г. (протокол заседания № 25) объединенным диссертационным советом 99.0.041.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки РФ (603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Минобрнауки РФ №125/нк от 22.02.2017 г., №35/нк от

27.01.2020 г., №86/нк от 26.01.2022 г.

Соискатель Жиганшина Эльнара Ринатовна, 1994 года рождения, в 2017 году окончила химический факультет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации в 2018-2022 г. соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» по специальностям 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – органическая химия (химические науки). На момент защиты диссертации Жиганшина Э.Р. работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории Фотополимеризации и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

Диссертация выполнена в лаборатории Фотополимеризации и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

Научные руководители – доктор химических наук **Чесноков Сергей Артурович**, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией Фотополимеризации и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»; кандидат химических наук **Арсеньев Максим Вячеславович**, старший научный сотрудник лаборатории Фотополимеризации и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

Официальные оппоненты:

Кузьмин Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Процессов фотосенсибилизации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ученое звание профессор;

Ширшин Константин Викторович, доктор химических наук, доцент, заместитель генерального директора по научным исследованиям и разработкам ООО «Компания Хома», ученое звание доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН**, в своем положительном отзыве, подписанном Курочкиным Сергеем Александровичем, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории Радикальной полимеризации, утвержденном заместителем директора, доктором химических наук Бадамшиной Эльмирой Рашатовной, указала, что по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню исполнения диссертационная работа Жиганшиной Э.Р. «Фотоинициирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными *o*-бензохинонами и α,α -бис(арилиден)циклопентанонами. Применение в стереолитографии» полностью отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. 30.07.2017 г.) в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук, а ее автор Жиганшина Эльнара Ринатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – органическая химия (химические науки). При рассмотрении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний: 1) Автор использует термин «трансэтерификация» вместо устоявшегося в русскоязычной литературе термина «перезэтерификация». 2)

Автор использует термин «приполимеризация», смысл которого, в целом, понятен в контексте, но явно имеющий признаки профессионального жаргонизма, поэтому было бы не лишним дать этому термину определение и кратко описать элементарные процессы, происходящие во время этой операции при изготовлении 3D-объектов. 3) На схеме 8 не приведена реакция взаимодействия двух углерод-центрированных радикалов $D^\bullet$, и в тексте диссертации нет объяснения, почему эта реакция не учитывается. 4) На стр. 72 указано, что значение ΔG_e для хинона **34** находится в интервале 0.15 – 0.35 эВ, в то время как в таблице 5 приведено значение ΔG_e для пары хинон **34** – *n*-CH₃-ДМА, для которой характерна максимальная скорость фотовосстановления, равное 0.13 эВ. 5) В диссертации не приведены спектры обесцвечивания и кинетические кривые для реакции фотовосстановления хинонов, с помощью которых определяли константы скорости их фотовосстановления, представленные в табл. 6 и 7. При этом в тексте не упоминается, учитывалась ли при определении константы скорости фотовосстановления хинонами **34**, **36**, **38** и **39** их бифункциональность. При одинаковых концентрациях монофункциональных и бифункциональных хинонов $[Q] = 0.45$ мМ концентрация хиноновых структурных групп, поглощающих свет, в растворах бифункциональных хинонов вдвое выше по сравнению с растворами монофункциональных, что к тому же вдвое изменяет мольное соотношение хиноновых структурных групп и молекул третичного амина, влияющее на величину эффективной константы скорости фотовосстановления k_H , как следует из рис. 18. 6) При обсуждении кинетических параметров фотополимеризации, представленных в табл. 9, не учитывается разница в концентрации хиноновых структурных групп и их мольном соотношении с молекулами третичного амина при сравнении полимеризующихся систем, в которых используются моно- и бифункциональные хиноны при одинаковой концентрации $[Q] = 2.5$ мМ. 7) В табл. 19 одним из параметров является максимальная скорость полимеризации $W_{\max}$, в то время как в тексте сравниваются начальные скорости полимеризации для разных ФПК. 8) В

диссертации убедительно показана корреляция между скоростью однофотонной фотополимеризации и пороговой мощностью полимеризации при двухфотонной фотополимеризации в ряду исследованных композиций, но корреляции с пороговой мощностью переэкспозиции не наблюдается, поэтому утверждение автора о том, что оптимизация состава ФПК для нанолитографии может быть осуществлена на основании кинетических экспериментов по однофотонной фотополимеризации справедливо только лишь наполовину.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. В диссертации Жиганшиной Э.Р. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

- 1. Zhiganshina, E. R.** Trans-etherification of catechol-type benzylic ether with diols as a route to new sterically hindered bis-catechols / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, A. S. Shavyrin, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov // *Mendeleev Communications* – 2019. – V. 29. – P. 91–93 (научная статья, объем 0.34 п. л.). Жиганшина Э.Р. проводила синтезы пространственно-экранированных бис-пирокатехинов с различной длиной алкильного мостика между пирокатехиновыми фрагментами и исследовала кинетические закономерности реакции трансэтерификации – нового способа получения биспирокатехинов. Интерпретировала ЯМР, ИК, РСА полученных соединений, участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.
- 2. Бухвалова, С. Ю.** Новые пространственно-экранированные бис-о-бензохиноны с электронодонорными мостиковыми группами и биядерные катехолатные комплексы трифенилсурьмы (V) на их основе / С. Ю. Бухвалова, **Э. Р. Жиганшина**, Т. В. Астафьева, М. В. Арсеньев, Е. В. Баранов, С. А. Чесноков, А. И. Поддельский // *Координационная химия*. - 2020. - Т. 46, № 12. - С. 817–827 (научная статья, объем 1.38 п. л.). Жиганшина Э.Р. синтезировала и охарактеризовала пространственно-экранированные бис-о-

бензохиноны с различной длиной алкильного мостика между хиноидными фрагментами, принимала участие в обсуждении результатов и написании текста статьи.

3. **Zhiganshina, E. R.** Photopolymerization of OCDMA dimetacrylate initiated by 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-quinone and its bis-*o*-benzoquinone / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, A. N. Konev, Yu. V. Chechet, S. A. Chesnokov // Key Engineering Materials – 2020. – V. 869. – P. 129– 134 (научная статья, объем 0.69 п. л.). Жиганшина Э.Р. проводила исследования активности 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона и бис-хинона на его основе в реакциях фотовосстановления и фотоинициирования полимеризации диметакрилата ОКМ-2. Участвовала в обсуждении и интерпретации результатов и написании текста статьи.
4. **Zhiganshina, E. R.** Tetramethacrylic benzylidene cyclopentanone dye for one- and two-photon photopolymerization / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, D. A. Chubich, D. A. Kolymagin, A. V. Pisarenko, D. S. Burkatovsky, E. V. Baranov, A. G. Vitukhnovsky, A.N. Lobanov, R. P. Matital, D. Ya. Aleynik, S. A. Chesnokov // European Polymer Journal – 2022. – V. 162, № 110917 (научная статья, объем 1.27 п. л.). Жиганшина Э.Р. синтезировала тетраметакрилат-содержащий краситель на основе α,α -бис(арилиден)циклопентанона, исследовала кинетику реакций фотовосстановления и фотоинициирования однофотонной полимеризации триакрилата пентраэритритола, участвовала в обсуждении результатов и написании статьи.
5. **Жиганшина, Э. Р.** (Мет)акрилатсодержащие фотоинициаторы свободнорадикальной полимеризации на основе пространственно-экранированных *о*-бензохинонов / Э. Р. Жиганшина, В. С. Лысенков, Т. И. Лопатина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // Химия высоких энергий – 2022. – Т. 56, № 3. – С. 186–192 (научная статья, объем 0.80 п. л.). Жиганшина Э.Р. синтезировала мономеры-инициаторы, производные 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, содержащие фрагменты 2-гидроксиэтилметакрилата и пентаэритритола триакрилата, исследовала активность новых *о*-хинонов в реакции фотоинициирования полимеризации олигокарбонатдиметакрилата

ОКМ-2, участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи. Основные результаты по специальности 1.4.7. описаны в работах 3, 4, 5. Основные результаты по специальности 1.4.3. описаны в работах 1, 2, 4 и 5.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), профессора, **Кузьмина Владимира Александровича**, заведующего лабораторией Процессов фотосенсибилизации Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН». Отзыв на диссертацию положительный. В отзыве отмечается, что по актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов диссертация Жиганшиной Эльнары Ринатовны «Фотоинициирование радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов полифункциональными *o*-бензохинонами и α,α -бис(арилиден)циклопентанонами. Применение в стереолитографии» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (пункты 9-14), а ее автор, Жиганшина Эльнара Ринатовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – органическая химия (химические науки). Имеются замечания. 1) Введение CH_2 -групп в качестве линкера между *o*-бензохинонами, вероятно, не создает каких-либо существенных стерических препятствий при тушении триплетного состояния хинона молекулой кислорода. $3\text{Q} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + 1\text{O}_2 \quad (k_q)$

Тушение кислородом триплетов (k_q) следует рассматривать как процесс контролируемый диффузией при радиусе молекулы R_d и коэффициенте диффузии D ($k_{\text{diff}} = 4\pi R_d D = 8RT/3000\eta$) и зависящий от вязкости раствора (η), с учетом спин-статистического фактора (1/9) при образовании синглетного кислорода. Таким образом, $k_q = 1/9 \{ k_{\text{diff}} \} = 1/9 \{ 8RT/3000\eta \}$. С этих позиций и следовало бы рассматривать процесс влияния кислорода на кинетику гибели

триплетного состояния. Наличие второго хромофора, присоединенного к о-бензохинону через CH_2 -группу, вероятно, увеличивает радиус молекулы. В этом отношении было бы корректнее сравнивать константы тушения триплетов кислородом, полученные экспериментально методом импульсного фотолиза. 2) Коэффициенты молярной экстинкции для бис о-хинонов примерно в два раза выше, что обусловлено наличием 2-х хромофоров в молекуле. По закону Эйнштейна одна молекула поглощает один квант света (независимо от числа хромофоров в структуре) и эффективность поглощения определяется оптической плотностью системы, которая зависит от коэффициента экстинкции. При одинаковой молярной концентрации фотосенсибилизатора растворы о-хинона и бис-о-хинонов будут иметь различные оптические плотности (при толщине слоя 0,5 мм плотность будет примерно 0,25 и 0,5). Поэтому в фотохимических экспериментах по кинетике в исследованиях влияния кислорода и периодов индукции следовало бы использовать одинаковые оптические плотности растворов, а не одинаковые концентрации фотосенсибилизаторов. 3) В схеме 11 на стр. 35 следует использовать $3Q$, а не Q^* .

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения), доцента **Ширшина Константина Викторовича**, заместителя генерального директора по научным исследованиям и разработкам ООО «Компания Хома». Отзыв на диссертацию положительный. В отзыве отмечается, что по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), а ее автор, Жиганшина Эльнара Ринатовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – органическая

химия (химические науки). Замечания: 1) Автором работы синтезирован целый ряд фотоинициаторов, исследована кинетика их расходования и, в ряде случаев, сделаны выводы о их достоинствах. При этом в работе отсутствуют сравнительные данные (о скорости процесса, глубине протекания реакции и других), которые позволяли бы сделать вывод о преимуществах синтезированных соединений и используемых в промышленности в настоящее время. 2) Для полимеров, полученных методом двухфотонной фотополимеризации на нанолитографе, не приводятся данные о конверсии мономера. Было бы интересно сопоставить эти данные с конверсией мономеров в однофотонном процессе. 3) В разделе, посвящённом однофотонной стереолитографии, не хватает исследований по определению точности воспроизведения моделей из фотополимеризующихся композиций на основе полифункциональных хинонов не содержащих спирты, т.е. с использованием композиций не дающих пористые полимеры. 4) Полимерные монолиты на основе РЕТА подробно исследованы с точки зрения миграционных характеристики фотоинициатора, однако в работе не представлено никаких данных по физико-механическим свойствам этих полимеров, что является не менее важным для их применения. 5) Сам термин "миграция" фотоинициатора в данном случае является не совсем корректным, может быть лучше было использовать термин "экстракция". 6) Говоря о практической значимости работы стоило бы рассмотреть вопрос о технологичности получения представленных в работе инициаторов в сравнении с используемыми промышленностью в настоящее время, или их нет? И насколько реальна могла бы быть их замена на разработанные автором?

На автореферат поступило 5 отзывов.

1) Отзыв доктора химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения) **Давлетбаевой Ильсии Муллаяновны**, профессора кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Отзыв на автореферат положительный. Автором отзыва отмечается, что автореферат работы не

содержит серьезных недостатков, однако было бы желательно перед обсуждением результатов пункта 2.3, касающегося изготовления 3D-объектов методом двухфотонной полимеризации, привести схему самой установки Nanoscribe Photonics Professional, поскольку установка для однофотонной полимеризации приведена в тексте.

2) Отзыв кандидата технических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения) **Сидоренко Нины Владимировны**, доцента кафедры Химия и технологии переработки эластомеров ФГБОУ «Волгоградского государственного технического университета». Отзыв на автореферат положительный, замечаний нет.

3) Отзыв доктора химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения) **Якиманского Александра Вадимовича**, директора ФБГУН Института высокомолекулярных соединений РАН. Отзыв на автореферат положительный. Автор отзыва отмечает, что в качестве некоторых замечаний и пожеланий можно отметить следующее: 1) на стр.11 в последнем предложении перед рисунком 2 пропущен фрагмент «электрохимический потенциал восстановления» между словами «входит» и «N,N-диметилциклогексиламина». 2) На стр.18 говорится, что с наибольшей скоростью фотопревращения обладает краситель 8, но наибольшей эффективностью инициирования обладает краситель 9. Не противоречат ли эти факты друг другу?

4) Отзыв кандидата физико-математических наук (01.04.21 – лазерная физика) **Пикулина Александра Викторовича**, старшего научного сотрудника лаборатории Лазерной модификации вещества ФГБНУ «Федерального исследовательского центра Института прикладной физики РАН». Отзыв на автореферат положительный. Автор отзыва отмечает, что автореферат диссертации хорошо структурирован, написан ясным языком и легко читается. Тем не менее, положения, выносимые на защиту не сформулированы в виде утверждений, которые можно подтвердить или опровергнуть. Вместо этого защищаются экспериментальные данные, что, по мнению автора отзыва, не вполне корректно.

5) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия) **Газизова Альмира Сабировича**, ведущего научного сотрудника лаборатории элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федерального исследовательского центра Казанского научного центра РАН. Отзыв на автореферат положительный. Автор отзыва отмечает, что принципиальных вопросов, затрагивающих суть работы при прочтении автореферата, не возникает. Тем не менее имеются следующие замечания: 1) На стр. 9 автореферата отмечается, что бис-пирокатехины были получены с выходами, близкими к количественным. В то же время, указанные на схеме 1 выходы составляют 60-80 %, что вряд ли можно считать количественным выходом; 2) В автореферате имеется некоторое количество оформительских недочетов, в частности не всем приведенным соединениям присвоены шифры (напр. Схема 1, стр. 9), а также опечаток и неудачных выражений (напр., стр. 11, опечатка в слове «диметилциклогексиламина», словосочетание «шарнирный элемент» на стр. 12 не вполне удачно, лучше сказать «конформационно гибкий» и т.д.).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области химии высокомолекулярных соединений, кинетики и катализа химических реакций и органической химии обосновывался их публикационной активностью в данных областях и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые методы синтеза полифункциональных о-хинонов - хинон(мет)акрилатов и бис-о-бензохинонов - с линейными мостиками, содержащими от 6 до 10 атомов углерода и кислорода и доказано их строение.

предложены синтетические подходы к получению несимметричных полифункциональных α,α -бис(арилиден)циклопентанонов, содержащих в структуре две метакрилатные группы; фотоинициирующие системы полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов на основе олигомерных бис-*о*-бензохинонов и полифункциональных α,α -бис(арилиден)циклопентанонов для стереолитографического синтеза 3D-объектов.

доказана возможность использования результатов кинетических исследований по однофотонной полимеризации композиций на основе метакрилатсодержащих α,α -бис(арилиден)циклопентанонов для прогнозирования реакционной способности этих композиций в двухфотонной DLW-фотолитографии.

Новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

Доказана возможность использования 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехина в реакции трансэтерификации с двухатомными и (мет)акрилатсодержащими спиртами для получения полифункциональных пространственно-экранированных пирокатехинов, окисление которых приводит к получению полифункциональных *о*-хинонов.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс таких физико-химических методов анализа, как ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия поглощения и испускания, циклическая вольтамперометрия, рентгеноструктурный и элементный анализы, позволяющие определить строение, а также химическое поведение в растворах полученных соединений; термографический метод и FTIR-спектроскопия для исследования кинетических закономерностей процесса фотополимеризации; Z-сканирование для определения способности молекул красителя к двухфотонному поглощению, метод DLP-стереолитографии для создания 3D-моделей; метод DLW-фотолитографии для создания 3D-микро- и наноструктур; методы оптической, фазово-контрастной и флуоресцентной микроскопии для оценки жизнеспособности дермальных фибропластов

человека, культивированных на полученных полимерных образцах.

Изложены методики синтеза полифункциональных фотоинициаторов на основе о-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов, а также полимеров и 3D-объектов, 3D-микро- и наноструктур, полученных из композиций, содержащих указанные выше фотоинициаторы.

Раскрыто влияние строения молекулы фотоинициатора (наличие дополнительных функциональных групп) на процесс одно- и двухфотонной фотополимеризации композиций на их основе применительно к стереолитографическому синтезу 3D-объектов.

Изучены закономерности процессов одно- и двухфотонной фотополимеризации композиций, содержащих полифункциональные инициаторы о-бензохинонового и α,α -бис(арилиден)циклопентанового ряда.

Проведена модернизация методов синтеза полифункциональных фотоинициаторов на основе о-бензохинонов за счет подбора определенных условий реакций 3,5-ди-трет-бутил-6-метоксиметилпирокатехина и диолов различного строения с последующим окислением образующихся замещенных пирокатехинов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны фотоинициирующие системы, содержащие полифункциональные о-бензохиноны и α,α -бис(арилиден)циклопентаноны, и фотополимеризующиеся композиции на их основе для стереолитографического синтеза 3D-объектов методами одно- и двухфотонной полимеризации;

определены перспективы использования полученных фотополимеризующихся композиций для стереолитографического синтеза объектов как из «толстых» слоев композиции методом DLP-стереолитографии, так и 3D-наноструктур методом DLW-наноитографии;

создана система практических рекомендаций по созданию фотополимеризующихся композиций для получения методом DLW-наноитографии 3D-структур с рекордной для композиций и процессов без

использования фотоуправляемого ингибирования минимальной шириной линии 70 нм.

представлены сведения о структурных особенностях, спектральных и миграционных характеристиках полученных соединений, а также биосовместимости полимеров на основе тетраметакрилатного α,α -бис(арилиден)циклопентанона.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на приборах Bruker DPX200 (200 МГц), Bruker Avance Neo 300 (300 МГц) и Bruker AV400 (400 МГц). Электронные спектры поглощения и эмиссии были записаны на спектрометрах СФ-56 («ЛОМО», Россия) и «Perkin-ElmerLambda UV-vis». ИК-спектры полученных соединений в виде суспензий в вазелиновом масле регистрировали на ИК-фурье-спектрометре "Specord M-80" в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} . Элементный анализ выполнен с использованием элементного анализатора Euro EA 3000, позволяющего определять содержание H, C, N. Дифракционные данные соединений получены на дифрактометрах «Bruker D8 Quest», Agilent SuperNova и Agilent Xcalibur E. 3D-микро- и наноструктуры изготовлены с использованием установки Nanoscribe Photonic Professional (Nanoscribe GmbH).

Теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с общими принципами химии высокомолекулярных соединений и органической химии.

Идея базируется на анализе литературных сведений, а также экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени в лаборатории Фотополимеризации и полимерных материалов ИМХ РАН в области использования пространственно-экранированных о-бензохинонов в свободно-радикальной фотополимеризации олигоэфир(мет)акрилатов.

Использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературе

информацией о методах синтеза полифункциональных *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов и стереолитографического синтеза 3D-объектов с одно- и двухфотонным инициированием полимеризации;

установлено, что результаты, полученные автором при изучении одно- и двухфотонной фотополимеризации олигоэфир(мет)акрилатов с участием полифункциональных *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов способствуют развитию теоретических основ синтетической химии высокомолекулярных соединений, а также органической химии карбонилсодержащих фотоинициаторов.

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковые системы Scopus, Web of Science и SciFinder.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов, получении, обработке и интерпретации экспериментальных данных, систематизации полученных результатов, апробации результатов, обсуждении и обобщении результатов. Подготовка публикаций по выполненной работе проведена автором совместно с научными руководителями и другими соавторами публикаций.

Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах, и автор многократно обсуждал их на российских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области химии высокомолекулярных соединений и органической химии.

Диссертационная работа Жиганшиной Эльнары Ринатовны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важных научных задач, связанных с разработкой методов синтеза полифункциональных фотоинициаторов на основе *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов и кинетике реакции фотовосстановления синтезированных инициаторов (пункты 1 и 2 паспорта специальности 1.4.3. –

органическая химия), а также изучением закономерностей одно- и двухфотонной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов в присутствии полученных инициаторов применительно к стереолитографическому синтезу 3D-объектов (пункты 2 и 9 паспорта специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения), а ее автор, Жиганшина Эльнара Ринатовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и 1.4.3 – органическая химия (химические науки).

На заседании 12 октября 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Жиганшиной Эльнаре Ринатовне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения и 4 доктора наук по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки), участвующих в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 чел., проголосовали за - 16, против - 0, воздержавшихся – 0.

Председательствующий – заместитель председателя

диссертационного совета



Федюшкин Игорь Леонидович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Гущин Алексей Владимирович

12 октября 2022 г.