

Отзыв

официального оппонента Ярославова Александра Анатольевича на диссертационную работу Анисимова Антона Александровича «Стереорегулярные органосилсесквиоксаны – уникальная синтетическая платформа для получения силиконов со строго заданной молекулярной архитектурой: макроциклической, звездообразной и лестничной», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Создание новых материалов с заданной архитектурой и контролируемыми свойствами является центральной задачей химии высокомолекулярных соединений. Яркий пример такого рода конструкций – макроциклические соединения: краун-эфир, циклодекстрины, порфирины/фталоцианины, каликсарены, которые нашли применение в медицине, фармацевтике, косметике, биотехнологии, пищевых технологиях, аналитической химии, органическом синтезе и катализе, текстильной промышленности, в процессах очистки воды, нефтедобыче, для создания ион-селективных датчиков и мембран, сенсоров, органических полупроводников и проч. Разработка новых способов получения макроциклов с высокими выходами и селективностью позволит расширить спектр получаемых соединений, предложить более технологичные и эффективные схемы синтеза и перейти к промышленному производству новых продуктов. В качестве основы для получения продуктов с новым и контролируемым комплексом свойств целесообразно использовать соединения силоксановой природы, к достоинствам которых относятся биологическая инертность, биосовместимость, высокая тепло- и морозостойкость, регенерируемость и т.д. Разработке новых способов синтеза (поли)силоксанов различной архитектуры посвящена работа А.А. Анисимова, в которой удачно сочетаются идеи, методология и молекулярный дизайн из двух комплементарных областей науки – органической химии и химии полимеров. Сказанное выше свидетельствует о ее **актуальности** как с точки зрения теоретических обобщений, так и в плане прикладных приложений полученных результатов.

Диссертационная работа А.А. Анисимова изложена на 220 страницах и включает следующие разделы: Введение, Литературный обзор, Обсуждение результатов, Экспериментальную часть, Выводы, Список литературы, Список публикаций автора по теме диссертации. Диссертация содержит 112 рисунков, 31 схему, 28 таблиц и список цитированной литературы из 264 наименований.

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации и сформулирована основная проблема получения силоксановых макроциклов – неэффективность классических методов кремнийорганической химии и необходимость разработки новых синтетических способов получения силоксановых циклов различного размера, функциональности и пространственной конфигурации. Стоит упомянуть о том, что ограниченный набор синтетических методов сильно сдерживает развитие направления,

связанного с получением полимерных материалов на основе силоксановых макроциклов.

Сформулированная цель диссертации А.А. Анисимова – разработка способов синтеза новых соединений с заданной молекулярной структурой на основе стереорегулярных макроциклических органосилсесквиоксанов и полимеров из них, соответствует сформулированной во **Введении** проблеме и в полной мере отражает **научную значимость** представленной работы.

Литературный обзор сосредоточен на химии металлоорганосилоксанов, их классификации, разнообразии структурных форм и практической значимости исходных (индивидуальных) и олигомерных полифункциональных металлосилоксанов. Этот раздел очень важен для понимания авторской позиции, поскольку металлоорганосилоксаны являются прекурсорами для получения силоксановых макроциклов. Получение прекурсоров из коммерчески доступных реагентов было описано ранее, автор предложил новые синтетические схемы, которые позволили существенно расширить круг получаемых продуктов и установить корреляции структура-свойство для этих продуктов.

Раздел **Литературного обзора** «Материалы на основе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов» наглядно демонстрирует насколько слабо раскрыт огромный потенциал этих соединений с практической точки зрения, а их применение ограничено лишь некоторыми функциональными производными четырех- и шестизвенных макроциклов.

Основное содержание диссертационной работы приведено в главе **Обсуждение результатов**, в которой автор детально и последовательно рассмотрел все сформулированные в работе задачи. Первый раздел главы посвящен химии металлоорганосилоксанов, а именно, их внутримолекулярным перегруппировкам. В дальнейшем этот прием позволил расширить гомологический ряд циклических силоксанов. Кроме того, он позволил использовать пиридин в качестве растворителя в синтезе металлосилоксанов и тем самым значительно снизить избыток хлорсодержащего реагента – органохлорсилана в последующей реакции получения стереорегулярных силоксановых макроциклов.

Далее следует раздел, посвященный оптимизации темплатного синтеза, которая заключалась в устранении таких его недостатков, как необходимость использования смесей органических растворителей и соляной кислоты, последняя не только разрушает структуру металлосилоксанов, но и катализирует нежелательный процесс – конденсацию силанольных групп. Описанные проблемы были решены заменой соляной кислоты на угольную, которая была использована в качестве реакционной среды для синтеза силоксановых макроциклов.

Следующий раздел «Разработка методов синтеза стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов, содержащих гидридные и винильные функциональные группы» представляет особую фундаментальную и практическую ценность. В нем

подробно и методично описана общая методология получения функциональных стереорегулярных силоксановых циклов с выходами до 90 %, различным размером цикла (от 3 до 12 Si-O звеньев), конфигурацией (*цис*- и *трис-цис-трис-транс*-) и функциональностью (фенил-, толил-, метил-, гидрид-, винил-, гидрокси- группы у атома кремния). Показан потенциал их модификации по реакционноспособным фрагментам: реакциями гидросилилирования и гидротиилирования были синтезированы различные по химической природе производные стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов (карбоксильные, карбонильные, карборанильные, борорганические, спиртовые, алифатические), в том числе и амфифильные Янус-структуры.

Последующие разделы посвящены синтезу и исследованию свойств различных полимерных структур на основе силоксановых макроциклов, в которых описана схема получения новых звездообразных полисилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими ядрами методом «прививка к». Наличие циклического разветвляющего центра в молекуле приводит к подавлению кристаллизации силоксановой цепи при концентрациях модифицирующих звеньев более низких по сравнению с известными модификаторами. В дополнение к этому автор описал и экспериментально проверил альтернативный способ синтеза звездообразных полимеров методом «прививка от» в среде жидкого аммиака. Впечатляющие результаты описаны в области синтеза высокомолекулярных лестничных силоксанов, полученных также их макроциклического прекурсора. Такие полимеры способны образовывать прозрачные, прочные, гибкие пленки, обладающие высокой стойкостью к термической и термоокислительной деструкции.

Заключительный раздел «Потенциальное практическое применение полученных веществ» в полной мере отражает **практическую значимость** диссертации. В этом разделе обсуждается практический потенциал материалов на основе силоксановых макроциклов для использования в качестве маслорастворимых ПАВ, конверсионных покрытий, специальных жидкостей с широким рабочим температурным диапазоном, газоразделительных и пермеационных мембран, пленочных материалов с уникальным температурным интервалом работоспособности и устойчивости к воздействию кислородной плазмы для элементов защиты в космическом аппаратостроении и электротехнических устройствах.

Отдельно стоит отметить качество *Экспериментальной части*, в которой описаны использованные в работе методы анализа, очистки и исследования образцов. Сложное химическое строение и высокая чистота целевых продуктов и промежуточных соединений были подтверждены комплексом современных физико-химических методов анализа: гель-проникающей хроматографией, PCA, ЯМР-спектроскопией на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F и ^{29}Si , ИК-Фурье спектроскопией, MALDI-TOF и HRMS (ESI) масс-спектрометрией и элементным анализом. Методики синтеза описаны подробно, и нет никаких сомнений в том, что в случае необходимости их можно будет успешно воспроизвести.

Раздел **Выводы** завершает диссертационную работу. Все выводы хорошо обоснованы и согласуются с разделом **Обсуждение результатов**. Помимо констатирующей части раздел **Выводы** содержит описание возможных направлений дальнейшего развития работы.

По материалам диссертации опубликовано 30 статей, в том числе в высокорейтинговых изданиях квартиля Q1, что свидетельствует о признании полученных результатов международным научным сообществом.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В Литературном обзоре отмечается ограниченное применение стереорегулярных циклосилоксанов, в основном речь идет о структурах на примере четырехзвенных циклов. В рецензируемой работе получен впечатляющий ряд циклических соединений с количеством звеньев от 3 до 12, однако использованы эти соединения только для получения звездообразных полимеров. Возможно ли получение, например, лестничных полимеров из шести- или двенадцатизвенных циклов?

2. В работе упоминаются разные органические заместители при атоме кремния в функциональных циклосилоксанах, при этом для исследования физико-химических свойств звездообразных и лестничных полимеров выбраны преимущественно фенилсодержащие структуры. Чем обусловлен их выбор? Можно ли поучить полимеры с другими заместителями, например, с толильными и метильными?

3. В работе большое внимание уделено обсуждению способа синтеза звездообразных полисилоксанов методом «прививки к». Однако в тексте отсутствует схема синтеза конечного продукта, поэтому остается неясным какие функциональные группы можно «вырастить» на периферии полимерной макромолекулы.

4. Аммиак использован в качестве растворителя в синтезе звездообразных полисилоксанов методом «прививки от». В чем роль аммиака? Можно ли его заменить на ставший уже традиционным сверхкритический CO₂?

5. В среде аммиака синтезированы лестничные полисилоксаны. Это интересное направление следовало подкрепить обсуждением механизма процесса.

6. При обсуждении возможного практического применения синтезированных соединений и полимеров из них было бы полезно сравнить полученные характеристики этих веществ со свойствами коммерческих препаратов (если таковые имеются).

Все вышеперечисленные вопросы и замечания имеют частный характер и не влияют на общую высокую оценку рассматриваемой диссертационной работы. Работа является законченным научным исследованием, обладает значительной научной новизной, а её результаты обладают большим потенциалом как для практического применения, так и для дальнейших фундаментальных исследований.

Таким образом, диссертационная работа Анисимова Антона Александровича по актуальности, новизне, научно-практической значимости и содержанию является

законченной научной работой. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), а именно следующим пунктам областей исследования: п.2. (в части: синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности.), п.9. (в части: 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). Диссертационная работа отвечает требованиям действующего положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Анисимов Антон Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент: профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктор химических наук

Ярославов
Александр Анатольевич



«9» сентября 2025 г.

Контактные данные:

Телефон: +7(495)9395583

Email: yaroslav@belozersky.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет.

