

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
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

Современные технологии требуют создания полимерных материалов с заданными свойствами, что важно для всех областей науки и техники. Перспективной платформой для создания новых материалов с комплексом практически значимых свойств являются макроциклические соединения, среди которых силоксановые макроциклы занимают особое место. Это обусловлено их ценными физико-химическими характеристиками, которые свойственны силиконам, например, биосовместимость, гидрофобность, высокая тепло- и морозостойкость и др. В настоящее время эффективным методом получения силоксановых макроциклов является темплатный синтез, который основан на получении металлоорганосилоксановых прекурсоров из коммерчески доступных реагентов. Однако, несмотря на разработанную методику, на данный момент нет единого подхода к получению функциональных производных силоксановых макроциклов, которые могли бы послужить основой для создания различных по структуре и свойствам новых полимерных материалов, необходимых для развития аэрокосмических технологий, авиа- и судостроения, электроники и др.

Диссертационная работа Анисимова А.А. направлена на разработку синтетических подходов к получению новых индивидуальных и полимерных соединений с заданной архитектурой, и как следствие, с набором ценных физико-химических характеристик, что несомненно является актуальной задачей.

Диссертационная работа написана по традиционному плану, изложена на 220 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы (264 наименования). Диссертация включает 28 таблиц, 31 схему и 112 рисунков.

Во *введении* ёмко и содержательно сформулированы актуальность, цель и основные задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В *литературном обзоре* подробно рассмотрены методы синтеза трех основных групп металлоорганосилоксанов – полимерных, индивидуальных, в частности моно-, ди- и трифункциональных кремнийорганических прекурсоров, кремнийорганических прекурсоров полиэдрического строения, прекурсоров на основе органотрихлор- и органотриалкоксиланов, и полифункциональных металлосилоксановых олигомеров. Также представлены примеры потенциальных гибридных строительных блоков для создания новых материалов на основе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов.

В главах, посвященных *обсуждению результатов*, автор дает изложение полученных результатов.

В первой главе описан синтез функциональных силоксановых макроциклов и их производных. Автором была представлена общая методология получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов из металоорганосилоксанов с определенным размером цикла, конфигурацией и функциональностью. Также были синтезированы 23 различных по химической природе производных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с использованием реакций гидросилилирования и гидротиилирования.

Вторая глава посвящена разработке схемы синтеза звездообразных полидиметилсилоксанов (ПДМС). Было подробно изучено влияние макроциклического ядра и длины луча на физико-химические свойства звездообразных ПДМС синтезированных методом «прививка к». Также были представлены разработанные методики синтеза звездообразных ПДМС методом «прививка от», и «Янус»-звездообразных ПДМС методом последовательного гидротиилирования-гидросилилирования.

В третьей главе описан метод синтеза лестничных полифенилсилсесквиоксанов в среде аммиака. Проанализировано влияние температуры реакции и концентрации воды в системе на молекулярную массу синтезированных полимеров. Представлены данные о физико-химических свойствах и структурных особенностях полученных лестничных полифенилсилсесквиоксанов. Помимо этого, автором был предложен подход к переработке синтезированных полимеров до исходного мономера, а также метод рецикла аммиака с использованием осушающей колонны.

В заключительной главе автором была проведена оценка перспектив практического применения всех полученных в диссертационной работе соединений. Для амфифильных макроциклических функциональных органосилсесквиоксанов показана возможность использования их в качестве маслорастворимых ПАВ и в качестве конверсионных покрытий. Для звездообразных ПДМС с макроциклическим разветвляющим центром показана перспективность их использования в качестве ПМС жидкостей с рабочим температурным интервалом от -124 °С до 350 °С, Ньютоновским характером течения и диапазоном изменения вязкости от 0.14 до 0.22 Па·с. Для лестничных полифенилсилсесквиоксанов продемонстрирована возможность их использования в качестве эффективных газоразделительных и перапорационных мембран, в том числе половолоконных, в качестве основы пленочных материалов с уникальным температурным интервалом работоспособности и устойчивости к воздействию кислородной плазмы для элементов защиты в космическом аппаратостроении и элементов изоляции для электротехнических устройств высокой мощности, а также в качестве жестких блоков для синтеза силоксановых и иных блок-сополимеров.

В *экспериментальной части* автор описывает все реагенты и материалы, методики синтеза и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования, такие как ^1H , $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$, ^{13}C , ^{19}F и ^{29}Si ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, механический анализ, рентгенофазовый анализ, вискозиметрия, исследование краевого угла смачивания и др.

Научная новизна и основные выводы диссертационной работы сводятся к

следующему:

- Разработана общая методология получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов из металоорганосилоксанов с высокими выходами (от 70 до 90%), определенным размером цикла (3, 4, 5, 6, 8 и 12 Si–O звеньев), конфигурацией (цис- и трис-цистрис-транс-) и функциональностью (фенил-, толил-метил-, гидрид-, винил-, гидроксигруппами у атома кремния);
- Синтезирована библиотека (23 соединения) различных по химической природе производных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов (карбоксильные, карбонильные, карборанильные, борорганические, спиртовые, алифатические) с использованием реакций гидросилилирования и гидротиилирования;
- Впервые разработан синтетический подход последовательного применения реакций гидротиилирования и гидросилилирования для модификации макроциклов, содержащих в структуре винильную и гидридную группы. Новый метод позволяет получать широкий спектр амфифильных соединений с «Янус»-структурой как мономерной, так и полимерной природы;
- Разработана схема синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами с выходами 67–98% методом «прививка к». Показано, что наличие циклического разветвляющего центра приводит к подавлению кристаллизации ПДМС при концентрациях модифицирующих звеньев в четыре раза более низких, по сравнению с известными модификаторами, и не оказывает влияние на температуру стеклования;
- Разработан альтернативный способ синтеза звездообразных ПДМС методом «прививка от» путем использования полигидроксильной формы макроциклического фенилсилоксана в качестве инициатора полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в среде жидкого аммиака, существенно расширяющий перспективы практического использования таких звездообразных ПДМС;
- Разработан не имеющий аналогов метод синтеза высокомолекулярных л-ПФСС путем конденсации цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака. Установлено определяющее влияние температуры и содержания воды в системе на регулирование молекулярно-массовых характеристик л-ПФСС в широких пределах (20–1000 кДа). Показано, что высокомолекулярные л-ПФСС (от 500 кДа) способны образовывать прозрачные ($T = 85\%$), прочные ($\sigma = 44$ МПа), гибкие ($\varepsilon = 6\%$) пленки, обладающие высокой стойкостью к термической ($T_d^{5\%} = 537^\circ\text{C}$) и термоокислительной ($T_d^{5\%} = 587^\circ\text{C}$) деструкции;
- Разработанные методы синтеза в среде жидкого аммиака являются универсальными для проведения многих химических процессов, в том числе полного рецикла л-ПФСС, относятся к экологически безопасным технологиям и соответствуют принципам «зеленой химии»;
- Показан высокий практический потенциал материалов на основе силоксановых макроциклов для использования в качестве маслорастворимых ПАВ, конверсионных покрытий, специальных жидкостей с широким рабочим

температурным диапазоном, газоразделительных и первапорационных мембран, пленочных материалов и др.

Практическая значимость. Автором получены материалы различного назначения на основе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов: амфифильные макроциклические функциональные органосилсесквиоксаны – маслорастворимые ПАВ и конверсионные покрытия; звездообразные ПДМС с макроциклическим разветвляющим центром – жидкости с широким рабочим температурным диапазоном и низкой вязкостью; лестничные ПФСС – эффективные газоразделительные и первапорационные мембраны, пленочные материалы с уникальным температурным интервалом работоспособности и устойчивостью к воздействию кислородной плазмы для элементов защиты в космическом аппаратостроении и элементов изоляции для электротехнических устройств высокой мощности, жесткие блоки для синтеза силоксановых и иных блок-сополимеров.

Сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость замечаний у оппонента не вызывают.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. В главе 3.1.1 (стр. 46) «Перегруппировка металлосилоксанов в присутствии электронно-донорных лигандов» автор отмечает, что «для более детального изучения влияния типа лигандов и/или внутримолекулярных перегруппировок таких соединений на их магнитное поведение, в данной работе были расширены синтетические подходы для получения новых полиэдрических металлоорганосилоксанов». Однако, несмотря на заявленное, магнитные свойства полученных металлосилоксанов не были изучены (по крайней мере, в диссертации данные не приведены).
2. В главе 3.1.3 «Разработка методов синтеза стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов, содержащих гидридные и винильные функциональные группы» (стр. 69) при анализе результатов таблицы 2 автор констатирует экспериментальный факт, что «для Me- и Vin- замещенных циклосилсесквиоксанов Tc увеличивается с увеличением размера силоксанового цикла, тогда как для Ph-замещенных циклосилсесквиоксанов наблюдается обратная картина». С чем это связано, каковы причины наблюдаемых закономерностей.
3. В главе 3.1.4.1. «Гидросилилирование –SiH групп функциональных фенилциклосилсесквиоксанов» с помощью реакции гидросилилирования в присутствии платинового катализатора были получены новые борорганические производные стереорегулярных фенилциклосилсесквиоксанов, карборансодержащие фенилциклосилсесквиоксаны и спиртовые производные фенилсодержащих макроциклов. Однако побочной реакцией каталитического гидросилилирования является реакция дегидросочетания Si–Si (на воздухе окисляется до Si–O–Si) при взаимодействии SiH групп между собой. Какой вклад побочной реакции для все трех групп полученных соединений? Если побочная реакция не протекает, то за счет «подавляется» дегидросочетание?
4. В главе 3.1.4.1 «Гидросилилирование –SiH групп функциональных фенилциклосилсесквиоксанов» (стр. 74) автор отмечает, что «все полученные борорганические производные макроциклов могут быть в дальнейшем использованы в

качестве прекурсоров для получения новых органо-неорганических гибридных систем. Кроме того, такие производные интересны в качестве макроинициаторов или исходных макромолекулярных каркасов в реакциях кросс-сочетания Сузуки». На мой взгляд, стоило апробировать реакцию Сузуки с полученными соединениями (методика данной реакции относительно простая), чтобы подтвердить предположение.

5. В главе 3.1.4.2 «Гидроотиолирование –SiVin групп органоциclosилесквиоксанов» (стр. 88) обозначено, что «циклы 51–55 представляют собой бесцветные прозрачные жидкости, вязкость которых зависит от полярности тиольного заместителя (чем более полярный заместитель, тем выше вязкость)». Почему полярность влияет на вязкость в данном случае, с чем это связано (межмолекулярные взаимодействия, молекулярная масса и т.д.)?
6. Глава 3.1.5 «Получение стереорегулярных макроциклов с толильными заместителями при атомах кремния циклосилесквиоксанового остова», для материального баланса на рисунке 79 (стр. 98) следовало указать соль, которая также образуется в процессе перекристаллизации $\{[ToSi(O)O^-]_4(Na^+)_4\} \cdot 8C_4H_9OH$, согласно работе диссертанта DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.09.023.
7. Глава 3.3.2.2 «Термическая стабильность л-ПФСС», таблица 17 (стр. 120) – твердый остаток после термической деструкции л-ПФСС составил 55% на воздухе и 85% в аргоне. Что собой представляет остаток?
8. Глава 3.4.1 «Органорастворимые поверхностно-активные вещества» в идеале следовало привести ККМ (критические концентрации мицеллообразования), чтобы можно было сравнить поверхностно-активные свойства полученных соединений с известными и широко используемыми на сегодняшний день на практике. Либо провести исследование зависимости поверхностного натяжения для коммерчески доступного аналога ПАВ и добавить эту зависимость на рисунок 100 для сравнения.
9. Глава 3.4.4.1 «Получение сшитых блок-сополимеров на основе л-ПФСС и ПДМС» в таблице 26 (стр. 137) представлены механические характеристики только для одного образца сшитого сополимера. Следовало сравнить полученные результаты с данными для коммерчески доступных силиконовых резин, например, с литературными DOI: 10.1002/mame.202500075.

Сделанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы, а больше имеют дискуссионный характер.

Основные результаты и выводы диссертации основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях, как собственных данных, так и имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и публикации отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 30 статьях (большинство которых опубликованы в журналах первого квартала) и тезисах 13 докладов на международных и всероссийских конференциях.

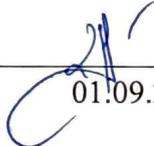
Диссертационная работа Анисимова А.А. соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения п. 2 «Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п. 9 «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».

Считаю, что диссертационная работа по актуальности выбранного направления исследований, степени обоснованности научных положений и достоверности сделанных выводов, новизне и научной значимости результатов, уровню решения научной задачи, а также практической ценности полученных результатов, полностью соответствует критериям, установленным пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г., а её автор, Анисимов Антон Александрович, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений Института химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Доктор химических наук (02.00.06. Высокомолекулярные соединения)
Профессор по специальности (1.4.7. Высокомолекулярные соединения)

Исламова Регина Маратовна


01.09.2025

198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26,
Институт химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Тел.: +7(812)3241270 доб: 5867 e-mail: r.islamova@spbu.ru



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей