

ОТЗЫВ

Д.х.н., проф. Зубова В.П. на автореферат диссертации

Анисимова Антона Александровича

«СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ – УНИКАЛЬНАЯ СИНТЕТИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКОНОВ СО СТРОГО ЗАДАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ: МАКРОЦИКЛИЧЕСКОЙ, ЗВЕЗДООБРАЗНОЙ И ЛЕСТНИЧНОЙ», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по научной специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Одним из важнейших направлений развития современной науки в области высокомолекулярных соединений является создание материалов с заранее заданными программируемыми свойствами.

Перспективными «строительными блоками» для создания новых материалов с заданной архитектурой являются макроциклические соединения, что обусловлено особенностями их структуры. Наиболее известными представителями макроциклов являются краун-эфиры, циклодекстрины, порфирины, кукурбитурилы и каликсарены. На их основе получены такие уникальные системы как ротаксаны, катенаны, супрамолекулярные гели, донорно-акцепторные макроциклические конъюгаты и т.д.

Среди макроциклов, силоксановые соединения представляют особый интерес, который обусловлен комплексом ценных физико-химических свойств, характерных для силиконов: биосовместимость, гидрофобность, высокая тепло- и морозостойкость и т.д. Стоит отметить, что синтетические подходы, разработанные для получения органических макроциклов, оказались неприменимыми для силоксановых соединений. Классические методы кремнийорганической химии также оказались малоэффективными из-за низких значений селективности и выходов целевых продуктов. На сегодняшний день наиболее результативным методом получения макроциклических силоксанов является темплатный синтез, разработанный в ИНЭОС РАН. Исследование физических свойств данных соединений, не содержащих мезогенных групп, показало, что практически все они проявляют мезоморфные свойства в широком интервале температур. Была определена роль геометрии молекул и химического строения неорганической и органической частей макроциклов в формировании мезоморфных структур различной размерности и в проявлении полимезоморфных свойств.

Несмотря на достигнутые успехи в синтезе силоксановых макроциклов, на момент выполнения диссертационного исследования не было разработано единой синтетической платформы для получения их функциональных производных.

Диссертационное исследование Анисимова А.А. посвящено разработке синтетических подходов к получению новых индивидуальных и полимерных

соединений со строго заданной молекулярной структурой на основе стереорегулярных макроциклических органосилsesквиоксанов.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы не вызывают сомнений, поскольку соискателем получен ряд **новых результатов**, имеющих как **фундаментальное**, так и **прикладное** значение.

Особенно стоит отметить следующее:

Разработана общая методология получения функциональных стереорегулярных органоциклюсилsesквиоксанов из металлоорганосилоксанов с высокими выходами.

Синтезирована библиотека (23 соединения) различных по химической природе производных стереорегулярных органоциклюсилsesквиоксанов (карбоксильные, карбонильные, карборанильные, бороганические, спиртовые, алифатические) с использованием реакций гидросилилирования и гидротиолирования.

Впервые разработан синтетический подход последовательного применения реакций гидротиолирования и гидросилилирования для модификации макроциклов, содержащих в структуре винильную и гидридную группы.

Разработана схема синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силsesквиоксановыми ядрами с выходами 67-98% методом «прививка к».

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. Показано, что высокомолекулярные л-ПФСС (от 500 кДа) способны образовывать прозрачные ($T_g = 85\%$), прочные ($\sigma = 44 \text{ МПа}$), гибкие ($\epsilon = 6\%$) пленки, обладающие высокой стойкостью к термической ($T_d^{5\%} = 537^\circ\text{C}$) и термоокислительной ($T_d^{5\%} = 587^\circ\text{C}$) деструкции.

Показан высокий практический потенциал материалов на основе силоксановых макроциклов.

О достоверности результатов диссертации свидетельствуют большой объем экспериментального материала, использование современных физико-химических методов анализа.

По содержанию диссертационной работы имеется следующее замечание:

1. На странице 33 автореферата автор использует термин «поверхностное натяжение», в то время как на рисунке 30 представлены данные по исследованию *межфазного натяжения* на границе раздела «вода-толуол».

Данное замечание не снижает ценности и значимости диссертационного исследования и носит, скорее, рекомендательный характер. Представленные соискателем результаты достоверны и подтверждены современными физико-химическими исследованиями. Они имеют фундаментальное значение для химии высокомолекулярных соединений.

Докторская диссертация Анисимова Антона Александровича «Стереорегулярные органосилsesквиоксаны – уникальная синтетическая платформа для получения силиконов со строго заданной молекулярной архитектурой: макроциклической, звездообразной и лестничной» по научной новизне, актуальности и практической значимости полностью соответствует требованиям пп. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор – Анисимов Антон Александрович, несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Доктор химических наук
(специальность 02.00.06.

Высокомолекулярные
соединения),

профессор
(специальность 02.00.06.

Высокомолекулярные
соединения),

Заслуженный деятель науки

Российской Федерации

Телефон: +7(903)2524792, e-mail: zubov@ibch.ru


Зубов Виталий Павлович

09» сентября 2025 г.

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Должность: профессор кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С.

Сайт организации: <https://www.mirea.ru>

Электронная почта организации: mirea@mirea.ru

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

Подпись Зубова В.П. заверяю:

Первый проректор РТУ МИРЭА



д.х.н. Прокопов Н. И.