

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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 специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Одной из первостепенных задач современной химии высокомолекулярных соединений в контексте развития полимерного материаловедения и создания высокотехнологичных материалов, обладающих заданным комплексом свойств и одновременно технологичных в производстве и практике применения, является синтез новых мономеров и полимеров на их основе. В этой связи актуальным является направленный дизайн макромолекулярных объектов с различной функциональной нагрузкой, управляемой архитектурой и возможностью контроля комплекса свойств на основе единой синтетической платформы, в качестве которой автором выбраны стереорегулярные органосилсесквиоксаны.

Среди макроциклов, силоксановые соединения представляют особый интерес, который обусловлен сочетанием ценных физико-химических свойств, характерных для силиконов: биосовместимость, гидрофобность, высокая тепло- и морозостойкость и т.д. Поскольку синтетические подходы, разработанные для получения органических макроциклов, оказались неприменимыми для силоксановых соединений, а классические методы кремнийорганической химии также выявили малую эффективность в связи с низкой селективностью и невысокими выходами целевых продуктов, Анисимовым А.А. предложено развитие метода темплатного синтеза, подходы к которому ранее разработаны в научной школе ИНЭОС РАН. 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 органосилсесквиоксанов.

Среди достижений, подчеркивающих научную новизну и практическую значимость работы, необходимо отметить следующие:

- Разработана общая методология получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов из металоорганосилоксанов с высокими выходами;
- Синтезирована библиотека (23 соединения) различных по химической природе производных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов (карбоксильные, карбонильные, карборанильные, борорганические, спиртовые, алифатические) с использованием реакций гидросилилирования и гидротииолирования;
- Впервые разработан синтетический подход последовательного применения реакций гидротииолирования и гидросилилирования для модификации макроциклов, содержащих в структуре винильную и гидридную группы;
- Разработана схема синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами с выходами до 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 лестничных полифенилсилсесквиоксанов (л-ПФСС) путем конденсации цистетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака. Показано, что высокомолекулярные л-ПФСС (от 500 кДа) способны образовывать прозрачные, прочные, достаточно гибкие пленки, обладающие высокой стойкостью к термической и термоокислительной деструкции.

Важно, что особое внимание в работе уделено развитию методов синтеза с использованием экологически безопасных технологических подходов, соответствующих принципам «зеленой химии».

В рамках диссертационного исследования Анисимовым А.А. выполнен значительный объем экспериментальной и аналитической работы, кроме того, показан высокий и разносторонний практический потенциал материалов на основе силоксановых макроциклов. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с применением современного комплекса физических и физико-химических методов исследования. Достоверность полученных результатов и сделанных выводов сомнений не вызывает.

По работе имеется несколько вопросов и замечаний:

1. Несмотря на указанные высокие выходы ряда синтезированных объектов, в автореферате не обсуждаются природа и структурные особенности побочных продуктов, а также методические подходы к выделению целевых продуктов из реакционной среды. Данная информация носит, в том числе, справочный характер, и является необходимой для решения практических задач при разработке технологии и масштабировании производства.

2. В таблице 6 (стр. 23) для ряда лучей ПДМС-48, ПДМС-75, ПДМС-123 и звездообразных полимеров Ph4-75 и Ph4-123 зафиксированы бимодальные пики плавления, причины чего в тексте автореферата не обсуждаются.

3. С учетом рассмотренной практической возможности использования кремнийорганических соединений с алкокси-группами в качестве модификатора конверсионных покрытий (стр. 34), было бы целесообразно на рисунке 31 также представить предполагаемую схему

формирования поверхности раздела покрытие – воздух/вода с указанием функциональных групп в поверхностном слое, обеспечивающих значительную гидрофобность и износостойкость.

Вышеуказанные замечания носят дискуссионный и рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Докторская диссертация Анисимова Антона Александровича «Стереорегулярные органосилсесквиоксаны – 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 А.А. Анисимов заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

д.х.н., доцент, старший научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук»
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

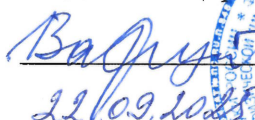

22.09.2025 г.



А.А. Щербина

Российская Федерация, 119071,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
+7 (495) 955-46-53
aasherbina@phychе.ac.ru

Подпись Щербиной Анны Анатольевны заверяю:


22.09.2025 г.
 секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН, к.х.н. Варшавская И.Г.