

«Утверждаю»

И.о. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

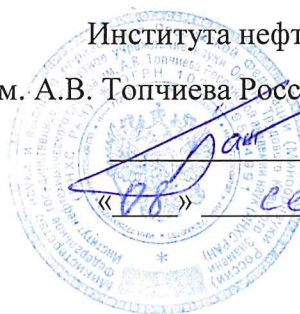
Ордена Трудового Красного Знамени

Института нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева Российской академии наук

к.х.н. Баженов С.Д.

«28» сентября 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) 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

Диссертационная работа Анисимова Антона Александровича посвящена разработке синтетических подходов к получению новых индивидуальных и полимерных соединений со строго заданной молекулярной структурой на основе стереорегулярных макроциклических органосилсесквиоксанов. Стереорегулярные металлоорганосилоксаны представляют особый интерес, поскольку упорядоченное пространственное расположение атомов металла и силоксановых фрагментов определяет их каталитическую активность и способность к самоорганизации. Эти соединения находят применение при создании молекулярных сит, гетерогенных катализаторов, а также в медицине, например, для целенаправленной доставки лекарственных препаратов. Кроме того, их изучение способствует развитию экологически ориентированных («зелёных») методов синтеза, включая использование сверхкритических жидкостей и безотходных технологий. Таким образом, исследования металлоорганосилоксанов объединяют фундаментальную науку и высокотехнологичные приложения, открывая перспективы создания материалов нового поколения.

Стереорегулярные циклические силоксаны образуют особый класс кремнийорганических соединений с жёстко фиксированной пространственной организацией заместителей. Их структура напрямую определяет свойства как самих циклов, так и полимеров, синтезируемых на их основе. Благодаря уникальным характеристикам они играют ключевую роль в материаловедении и химии полимеров. Силиконы, полученные на их основе, находят широкое применение: в промышленности (термостойкие покрытия для аэрокосмической техники, защитные и антиадгезионные слои, демпфирующие материалы), в электронике (диэлектрические покрытия, изоляторы, теплопроводящие пасты), в медицине и фармацевтике (имплантаты, катетеры, контактные линзы), а также в косметике и бытовой химии (основы для кремов, смазки).

Таким образом, стереорегулярные циклические силоксаны представляют собой ключевые строительные блоки для разработки современных высокотехнологичных материалов. Создание синтетических подходов к их получению требует междисциплинарного подхода, объединяющего химию высокомолекулярных соединений, органическую и элементоорганическую химию. Исследования в данной области являются актуальной научной задачей, имеющей стратегическое значение для развития материаловедения и открывающей новые возможности для создания инновационных материалов.

Научная новизна работы состоит в разработке методологии синтеза стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с контролируемым размером цикла, конфигурацией и функциональностью; в создании библиотеки модифицированных производных циклосилсесквиоксанов с различными функциональными группами через реакции гидросилилирования и гидротиилирования; во впервые предложенном комбинированном методе гидротиилирования/гидросилилирования для получения амфифильных "Янус"-структур; в разработке уникального метода синтеза высокомолекулярных линейных фенилсилоксанов (до 1000 кДа), образующих термостойкие (до 587°C) прозрачные плёнки; также показана экологичность аммиачных методов синтеза и перспективность применения полученных материалов в космической технике, мембранных технологиях и специальных покрытиях.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении взаимосвязи «структура–свойство» для стереорегулярных силоксановых макроциклов, что позволяет целенаправленно создавать материалы с заданными характеристиками.

Практическая ценность заключается в разработке функциональных материалов для различных применений:

- амфифильные макроциклы – ПАВ и защитные покрытия;
- звездообразные полимеры – термостабильные жидкости специального назначения;
- лестничные полимеры – газоразделительные мембраны и термостойкие плёнки для космической техники и электроизоляции.

Диссертационная работа Анисимова А.А. построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и списка публикаций автора по теме диссертационного исследования.

Диссертационная работа изложена на 220 страницах, содержит 112 рисунков, 31 схему и 28 таблиц, библиография включает 264 наименования.

Во введении диссертационной работы последовательно раскрыты актуальность исследования, его научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Представлена методологическая основа и описаны применённые методы исследования. Обобщены основные положения, выносимые на защиту, а также обозначен личный вклад Антона Александровича в проведённую работу.

Литературный обзор охватывает широкий временной период развития химии металлоорганосилоксанов, включая как полимерные, так и индивидуальные соединения, и последовательно отражает специфику каждого этапа становления данной области науки. В нём представлена классификация металлоорганосилоксанов, рассмотрены особенности их синтеза, а также преимущества полимерных и индивидуальных форм этих соединений. Отдельное внимание уделено материалам на основе стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов.

Обсуждение результатов включает четыре крупных раздела, в которых изложено основное содержание диссертационной работы:

- Синтез функциональных силоксановых макроциклов и их производных;
- Звездообразные ПДМС с макроциклическими разветвляющими центрами;
- Лестничные полифенилсилсесквиоксаны;
- Потенциальное практическое применение полученных веществ.

В первом разделе подробно описана разработка методов синтеза стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов, содержащих гидридные и винильные функциональные группы, а также их модификация различными методами.

Во втором разделе описан синтез звездообразных ПДМС методом «прививка к» и «прививка от» и синтез «Янус»-з звездообразных ПДМС методом последовательного гидротииолирования-гидросилилирования.

В третьем разделе представлены синтез лестничных полифенилсилсесквиоксанов различных молекулярных масс в среде аммиака и детально описаны их свойства, термическая стабильность, механические характеристики и показана адаптация разработанного подхода синтеза под принципы «зеленой химии».

В четвертом разделе приведено подробное описание потенциального применения полученных в работе соединений в качестве органорастворимых поверхностно-активных веществ, силоксановых жидкостей специального назначения и защитных покрытий, что демонстрирует широкий потенциал их использования.

В **экспериментальной части** представлено описание использованных в работе методов анализа и исследования, а также методики синтеза всех соединений. Чистота целевых продуктов и промежуточных соединений подтверждена комплексом современных физико-химических методов анализа (гель-проникающая хроматография, РСА, ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F и ^{29}Si , ИК-Фурье спектроскопия, MALDI-TOF и HRMS (ESI) масс-спектрометрия и элементный анализ). Для исследования свойств новых синтезированных соединений был использован широкий спектр современных физико-химических методов: ТГА, ДСК, реометрия, вискозиметрия, вакуумная перапарация и метод Дайнесса-Баррера, обработка полученных л-ПФСС атомарным кислородом, определение поверхностного натяжения по методу вращающейся капли.

Основными результатами, выносимыми на защиту, являются:

- Разработка эффективных методов синтеза стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов и их производных с различными функциональными группами;
- Новые подходы к модификации макроциклов и созданию звездообразных полимеров методами «прививка к» и «прививка от»;
- Получение высокомолекулярных л-ПФСС с уникальными термическими и механическими свойствами;
- Методы синтеза в аммиачной среде, которые соответствуют принципам «зеленой химии»;

- Потенциальное применение полученных материалов в космической технике, мембранных технологиях и электронике.

Выводы диссертационного исследования Анисимова А.А. в полном объеме отражают результаты, полученные в работе и соответствуют содержанию.

Диссертационная работа Анисимова Антона Александровича изложена подробно и логично, написана грамотным научным языком. Автореферат адекватно и в полной мере отражает основное содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и международных научных журналах (30 статей), рекомендованных ВАК РФ, а также были представлены автором в виде докладов разного уровня (стендовые, устные, приглашенные, пленарные) на 13 всероссийских и международных конференциях. Результаты, представленные в диссертации, можно рекомендовать к использованию в научно исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводятся исследования, связанные с синтезом новых элементоорганических соединений и полимеров, дизайном функциональных материалов и разработкой дендримерных структур: в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, МИРЭА – Российском технологическом университете, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского.

Диссертация Анисимова А.А. вносит большой вклад в химию высокомолекулярных соединений и позволяет установить существенные корреляции «структура–свойство» для стереорегулярных силоксановых макроциклов. В диссертационной работе решена фундаментальная проблема отсутствия универсальной синтетической платформы для получения силиконов со строго заданной молекулярной архитектурой, что открывает новые возможности в создании материалов с прогнозируемыми свойствами и широким спектром высокотехнологичных применений.

В качестве **вопросов и замечаний** хотелось бы отметить следующее:

1. На стр. 3 присутствуют опечатки в нумерации оглавления – после 3.1.2 идет раздел 3.1.2; некоторые рисунки и схемы реакций в тексте диссертации плохо читаемы (например, рисунки 12, 22 и 42, схемы 25, 26 и 31);
2. В работе приведены данные вискозиметрии и АСМ, на основании которых сделан вывод о разветвленности полимеров л-ПФСС. Оценивали ли степень ветвления макромолекул? Это можно сделать как раз по зависимости вязкости или гидродинамического радиуса цепи от молекулярной массы. Указано, что разветвленность сильнее проявляется для образца 121 массой $\sim 10^6$. Однако этот

образец синтезирован в две стадии, между которыми проводилась декомпрессия реактора и откачка из него воды. Не могло ли это стимулировать ветвление?

3. В экспериментальной части для соединений 10b и 12 не представлены данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а для соединения 63 – данных ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии;
4. В обсуждении результатов не раскрыто возможное применение карборансодержащих кремнийорганических соединений 36-40;
5. Корректно ли называть гибкими высокомолекулярные л-ПФСС с $\varepsilon = 6\%$?;
6. В разделе 3.4.4.3 следовало бы дополнительно привести описание и комментарии, касающиеся размерных характеристик полученных полуволоконных мембран из л-ПФСС.

Приведенные замечания никоим образом не снижают научной ценности и практической значимости проведенного диссертационного исследования. Работа Анисимова А.А. представляет собой целостное, завершенное научное исследование, в рамках которого были успешно решены актуальные фундаментальные и прикладные задачи, стоящие перед современной химической наукой.

Содержательная часть диссертационного исследования полностью соответствует требованиям, предъявляемым к работам по специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» (химические науки) в направлении исследований: 2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм. 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. Проведенное исследование вносит существенный вклад в развитие химии высокомолекулярных соединений и открывает новые перспективы для практического применения полученных результатов.

По объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости данная диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней, пп. 9-14», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор – Анисимов Антон Александрович – безусловно **заслуживает** присуждения ему степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения».

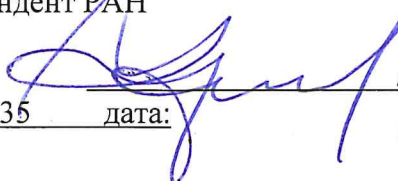
Отзыв ведущей организации обсужден на заседании полимерной секции Ученого Совета ИНХС РАН, протокол №10 от 04 сентября 2025 г.

Отзыв подготовил: главный научный сотрудник лаборатории «Реологии полимеров», доктор химических наук (специальность 02.00.06, высокомолекулярные соединения), профессор, член-корреспондент РАН

Тел: 8 495 647 59 27 доб. 235

дата:

Email: klch@ips.ac.ru

 / Куличихин Валерий Григорьевич/

05.09.2025г.

Подпись д.х.н., профессора, члена-корреспондента РАН, г.н.с. Куличихина Валерия Григорьевича заверяю
Ученый секретарь ИНХС РАН,
доктор химических наук, доцент





Костина Ю.В.

Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел. +7(495) 955-42-01

E-mail: director@ips.ac.ru

05.09.2025г.