

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНЭОС РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



«10» мая 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Стереорегулярные органосилсесквиоксаны – уникальная синтетическая платформа для получения силиконов со строго заданной молекулярной архитектурой: макроциклической, звездообразной и лестничной», представляемая на соискание ученой степени доктора химических наук, **выполнена** Анисимовым Антоном Александровичем в лаборатории Кремнийорганических соединений № 304 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Анисимов А.А. работал в лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН в должности инженера-исследователя (2012-2016г.), младшего научного сотрудника (2016-2017г.), научного сотрудника (2017-2019г.), старшего научного сотрудника (2019-н.в.), заведующего лабораторией (2022-н.в.).

В 2012 г. Анисимов А.А. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по направлению подготовки

«Химическая технология и биотехнология», получив квалификацию «Магистр техники и технологии». В 2017 г. Анисимов А.А. окончил аспирантуру ИНЭОС РАН и защитил кандидатскую диссертацию на тему «Карборансилоксаны различной структуры: синтез и свойства» по специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения, научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Щеголихина О.И.

В ходе обсуждения доложенных результатов диссертационного исследования были заданы следующие вопросы:

- д.х.н. Шапошникова В.В.: Какие новые научные направления были созданы в рамках выполнения вашей работы?
- д.х.н. Трифонов А.А.: Пробовали ли вы целенаправленно варьировать ветвления в структуре лестничных полифенилсилсесквиоксанов и оценивать влияние их количества на механические свойства полимеров?
- д.х.н. Трифонов А.А.: Каким образом ионы европия связаны с полимерной матрицей в композиционных материалах?
- к.х.н. Транкина Е.С.: Пробовали ли вы проводить реакцию окисления толильных групп в циклосилсесквиоксанах?
- к.х.н. Арзуманян А.В.: В каких условиях вы проводите реакции гидросилилирования и как выделяете целевые продукты?
- д.х.н. Серенко О.А.: Как изменяются свойства звездообразных полимеров с различным размером циклосилсесквиоксанового ядра, но одинаковой длиной силоксанового луча?

По итогам обсуждения принято следующее заключение: Диссертационная работа Анисимова Антона Александровича «Стереорегулярные органосилсесквиоксаны – уникальная синтетическая платформа для получения силиконов со строго заданной молекулярной архитектурой: макроциклической, звездообразной и лестничной» вносит весомый вклад в развитие знаний о высокомолекулярных соединениях и, в частности, в исследования силиконов с различной архитектурой макромолекул. Разработана методология получения функциональных

стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с высокими выходами и получена библиотека (23 соединения) различных по химической природе производных данных соединений. Разработаны схемы синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами с высокими выходами методом «прививка к» и «прививка от» и исследованы их свойства. Разработан метод синтеза высокомолекулярных л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака. Произведена оценка универсальности методов синтеза в среде жидкого аммиака для проведения многих химических процессов, в том числе полного рецикла л-ПФСС, которые относятся к экологически безопасным технологиям и соответствуют принципам «зеленой химии». Показана потенциальная возможность применения полученных соединений в различных областях науки и техники.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически и экспериментально обоснованы и их достоверность **не вызывает сомнений**.

Актуальность темы исследования связана с тем, что одним из основных направлений развития современной науки является создание материалов с заданными свойствами. Понимание основных закономерностей «структура-свойство» для различных классов соединений позволяет сократить период исследования и разработки новых материалов, что является критичным для их дальнейшего использования.

Макроциклические соединения являются востребованными прекурсорами для создания новых материалов, 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. Стоит отметить, что высокая востребованность данных соединений обусловлена развитием новых

синтетических подходов, которые обеспечили высокие значения селективностей и выходов.

Особый интерес представляют силоксановые макроциклы, что обусловлено комплексом ценных физико-химических свойств, характерных для силиконов: биосовместимость, гидрофобность, высокая тепло- и морозостойкость и т.д. К сожалению, синтетические подходы, разработанные для получения органических макроциклов, оказались неприменимы для силоксановых соединений. Использование классических методов кремнийорганической химии также оказалось малоэффективным из-за низких селективностей и выходов целевых продуктов. Решением данной проблемы стал разработанный в ИНЭОС РАН темплатный синтез макроциклических силоксанов, основанный на получении из коммерчески доступных реагентов металлоорганосилоксановых прекурсоров. Такой метод позволяет направленно и с высокими выходами получать силоксановые макроциклы с определенными размером цикла (от 3 до 12 Si-O звеньев) и конфигурацией (цис- и трис-цис-трис-транс-). Исследование физических свойств полученных 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. Это, в свою очередь, открыло бы путь к получению различных по структуре и свойствам новых полимерных материалов. В литературе описано всего несколько примеров использования стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов для создания новых полимерных систем, что делает данное диссертационное исследование актуальным с фундаментальной и практической точек зрения.

Личный вклад автора состоит в выборе тематики исследований, постановке задач, интерпретации полученных результатов и их обобщении, формулировке выводов, выносимых на защиту. Автор диссертации участвовал в подготовке и проведении экспериментов, написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня. По тематике представленной работы под руководством автора были защищены 3 диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, а также 10 дипломных работ. По теме диссертационной работы за период с 2012 г. по 2024 г. опубликовано 30 научных работ в журналах, рекомендованных ВАК.

Научная новизна и практическая значимость работы подтверждается тем, что соискателем разработана общая методология получения функциональных стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с высокими выходами (от 70 до 90%), определенным размером цикла (3, 4, 5, 6, 8 и 12 Si-O звеньев), конфигурацией (цис и трис-цис-трис-транс) и функциональностью (фенил-, толил- метил-, гидрид-, винил-, гидроксигруппами у атома кремния) из металоорганосилоксанов; 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. Данный 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 ($T_d^{5\%} = 537$ °C) и термоокислительной ($T_d^{5\%} = 587$ °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 пермеационных мембран, пленочных материалов с уникальным температурным интервалом работоспособности и устойчивости к воздействию кислородной плазмы для элементов защиты в космическом аппаратостроении и электротехнических устройствах.

Диссертационная работа Анисимова Антона Александровича «Стереорегулярные органосилсесквиоксаны – уникальная синтетическая

платформа для получения силиконов со строго заданной молекулярной архитектурой: макроциклической, звездообразной и лестничной» является законченным исследованием и полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук и рекомендуется к защите на Диссертационном совете 24.1.161.02 при Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории кремнийорганических соединений, лаборатории высокомолекулярных соединений, лаборатории макромолекулярной химии, лаборатории тонкого органического синтеза, лаборатории физики полимеров, лаборатории молекулярной спектроскопии с участием девяти членов диссертационного совета 24.1.161.02 от 14 июня 2024 года.

На заседании присутствовали 28 человек: д.х.н. Музафаров А.М. (член диссертационного совета), к.х.н. Транкина Е.С., к.х.н. Белова А.С., к.х.н. Темников М.Н., к.х.н. Ким Э.Е., к.х.н. Миняйло Е.О., м.н.с. Крижановский И.Н., м.н.с. Манохина Е.А., к.х.н. Ольшевская В.А. д.х.н. Серенко О.А. (член диссертационного совета), д.х.н. Пастухов А.В. (член диссертационного совета), д.х.н. Шапошникова В.В. (член диссертационного совета), д.х.н. Пономарев И.И. (член диссертационного совета), к.х.н. Щеголихина О.И., к.х.н. Благодатских И.В., д.х.н. Айсин Р.Р. (член диссертационного совета), д.х.н. Логинов Д.А., к.х.н. Сорокина С.А., к.х.н. Чамкина Е.С., д.х.н. Локшин Б.В. (член диссертационного совета), к.х.н. Беломоина Н.М. (член диссертационного совета), д.х.н. Лозинский В.И. (член диссертационного совета), к.х.н. Сапожников Д.А., к.х.н. Арзуманян А.В., к.ф.-м.н. Наумкин А.В., к.ф.-м.н. Николаев А. Ю., д.х.н. Ларионов В.А., д.х.н. Трифонов А.А.

Результаты голосования: «За» - 28 чел., «Против» - 0 чел.,
«Воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума

д.х.н. Серенко О.А.

Секретарь коллоквиума

к.х.н. Белова А.С.

Подписи д.х.н., проф. Серенко О.А., к.х.н. Беловой А.С.
заверю.

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИИЭОС РАН
К.Х.Н. ГУЛАКОВА Е.Н.



14.06.2024 г.