

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 02 октября 2025 г. № 13

О присуждении Анисимову Антону Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Стереорегулярные органосилсесквиоксаны – уникальная синтетическая платформа для получения силиконов со строго заданной молекулярной архитектурой: макроциклической, звездообразной и лестничной» по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения **принята к защите** 20 июня 2025 г. (протокол № 12) диссертационным советом 24.1.161.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова д. 28 стр. 1, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Анисимов Антон Александрович, 20 октября 1989 года рождения, окончил в 2012 г. 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. В период подготовки диссертации соискатель Анисимов А.А. работал в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН) в должности младшего научного сотрудника (2012-2017г.), научного сотрудника (2017-2019г.), старшего научного сотрудника (2019-н.в.), заведующего лаборатории (2022-н.в.).

Диссертационная работа «Стереорегулярные органосилсесквиоксаны – уникальная синтетическая платформа для получения силиконов со строго заданной молекулярной архитектурой: макроциклической, звездообразной и лестничной» **выполнена** Анисимовым Антоном Александровичем в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Официальные оппоненты:

Ярославов Александр Анатольевич – член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва,

Исламова Регина Маратовна – доктор химических наук, профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Кузнецов Александр Алексеевич - доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном и.о. директора, кандидатом химических наук С.Д. Баженовым, (заключение составлено Куличихиным В.Г., доктором химических наук, профессором, членом-корреспондентом РАН, главным научным сотрудником лаборатории «Реологии полимеров») указала, что диссертационная

работа Анисимова А.А. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу и имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а **научная новизна, практическая и теоретическая значимость** работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение.

Актуальность работы обусловлена тем, что стереорегулярные циклические силоксаны являются ключевыми строительными блоками для материалов нового поколения. Разработка синтетических подходов к получению силиконов со строго заданной структурой требует междисциплинарного подхода, объединяющего химию высокомолекулярных соединений, органическую и элементоорганическую химию, а исследования в этой области являются важными для развития науки и материаловедения и открывают новые возможности для создания высокотехнологичных материалов.

По актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности выводов представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Анисимов Антон Александрович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Результаты работы Анисимова А.А., содержащие данные о разработке синтетических подходов к получению новых индивидуальных и полимерных соединений со строго заданной молекулярной структурой на основе стереорегулярных макроциклических органосилсесквиоксанов рекомендованы к ознакомлению и использованию в области химии высокомолекулярных соединений: Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.

Константинова национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГБОУ ВО МИРЭА - Российский технологический университет», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» и др.

Соискатель имеет 76 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 30 статей в рецензируемых научных изданиях.

Работы по теме диссертации включают 12 статей в журналах первого квартиля, 4 статьи в журнале второго квартиля, 9 статей в журнале третьего квартиля и 5 статей в журнале четвертого квартиля. Диссертационное исследование представлено в 13 тезисах докладов на конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. Shchegolikhina O.I., Anisimov A.A., Shchemelinina M.V., Zhemchugov P.V., Goloveshkin A.S., Korlukov A.A., Kononova E.G., Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Galliamov M.O., Muzafarov A.M. / Synthesis of macrocyclic siloxane polyol in carbonic acid // *Macroheterocycles*. – 2015. – Vol. 8. – № 2. – P. 193-198.
2. Anisimov A.A., Zhemchugov P.V., Milenin S.A., Goloveshkin A.S., Tsareva U.S., Bushmarinov I.S., Korlyukov A.A., Takazova R.U., Molodtsova Yu A., Muzafarov A.M., Shchegolikhina O.I. / Sodium cis-tetratolylcyclotetrasiloxanolate and cis-tritolylcyclotrisiloxanolate: Synthesis, structure and their mutual transformations // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2016. – Vol. 823. – P. 103-111.
3. Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Zhemchugov P.V., Milenin S.A., Korlyukov A.A., Tsareva U.S., Peregudov A.S., Dorovatovskii P.V., Molodtsova Yu.A., Takazova R.U., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Synthesis and structure of new polyhedral Ni, Na- and Cu, Na-metallasiloxanes with tolyl substituent at the silicon atom // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 26. – P. 22052-22060.
4. Shchegolikhina O.I., Matukhina E.V., Anisimov A.A., Molodtsova Yu.A., Buzin M.I., Lyssenko K.A., Muzafarov A.M. / Study of thermotropic transformation of tris-

cis-tris-transdodeca-phenylcyclododecasiloxanedodecaol - Precursor for the preparation of phenylsilsesquioxane polymers of unusual architecture // *Macroheterocycles*. – 2016. – Vol. 9. – № 1. – P. 11-16.

5. Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Buzin M.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Convenient synthesis of new Si-H and Si-Vinyl functionalized stereospecific 8-, 12- and 24-membered cyclosiloxanes // *Macroheterocycles*. – 2016. – Vol. 9. – № 4. – P. 442-452.

6. Shchemelinina M.V., Shchegolikhina O.I., Molodtsova Yu.A., Anisimov A.A., Goloveshkin A.S., Kononova E.G., Pigaleva M.A., Elmanovich I.V., Gallyamov M.O., Muzafarov A.M. / Synthesis of macrocyclic tris-cis-tris-trans-dodeca[(phenyl)(hydroxy)]cyclododecasiloxane in carbonic acid solution // *Green Chemistry Letters and Reviews*. – 2016. – Vol. 9. – № 1. – P. 69-75.

7. Vysochinskaya Yu. S., Gorodov V.V., Anisimov A.A., Boldyrev K.L., Buzin M.I., Naumkin A.V., Maslakov K.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / New star-like polydimethylsiloxanes: synthesis, properties and application // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2017. – Vol. 66. – № 6. – P. 1094-1098.

8. Краснов А.П., Наумкин А.В., Щеголихина О.И., Паршина М.С., Горошков М.В., Маслаков К.И., Гаврюшенко Н.С., Фомин Л.В., Локшин Б.В., АНИСИМОВ А.А., Высочинская Ю.С., Волков И.О. / Влияние воды на трение сегрегированных эпокси-силоксановых ультратонких покрытий // *Трение и износ*. — 2017. — Т. 38, № 6. — С. 532–539.

9. Kononevich Yu.N., Anisimov A.A., Korlyukov A.A., Tsareva U.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Synthesis and structures of novel tetra- and pentanuclear copper sandwich-like metallasiloxanes with pyridine ligands // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Vol. 27. – № 4. – P. 332-334.

10. Vysochinskaya Yu. S., Zhemchugov P.V., Anisimov A.A., Dolgushin F.M., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Replacement of Ligands in a Molecule of Polyhedral Phenylmetalloxiloxane Containing Nickel and Sodium Ions // *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya*. – 2018. – Vol. 44. – № 11. – P. 653-659.

11. **Anisimov A.A.**, Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Carborane–Siloxanes: Synthesis and Properties. New Possibilities for Structure Control // INEOS OPEN. – 2018. – Vol. 1. – № 2. – P. 71-84.
12. Vysochinskaya Yu.S., **Anisimov A.A.**, Milenin S.A., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M., Kononova E.G., Peregudov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / New all-cis-tetra(p-tolyl)cyclotetrasiloxanetetraol and its functionalization // Mendeleev Communications. – 2018. – Vol. 28. – № 4. – P. 418-420.
13. Vysochinskaya Yu.S., **Anisimov A.A.**, Peregudov A.S., Dubovik A.S., Orlov V.N., Malakhova Yu.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Star-shaped siloxane polymers with various cyclic cores: Synthesis and properties // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2019. – Vol. 57. – № 11. – P. 1233-1246.
14. **Anisimov A.A.**, Polshchikova N.V., Vysochinskaya Yu.S., Zader P.A., Nikiforova G.G., Peregudov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Condensation of all-cis-tetraphenylcyclotetrasiloxanetetraol in ammonia: new method for preparation of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29. – № 4 – P. 421-423.
15. **Anisimov A.A.**, Drozdov F.V., Vysochinskaya Yu.S., Minyaylo E.O., Peregudov A.S., Dolgushin F.M., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Organoboron Derivatives of Stereoregular Phenylcyclotetrasiloxanes // Chemistry - A European Journal. – 2020. – Vol. 26. – № 50. – P. 11404-11407.
16. **Anisimov A.A.**, Vysochinskaya Yu.S., Kononevich Yu.N., Dolgushin F.M., Muzafarov A.M., Shchegolikhina O.I. / Polyhedral phenylnickelsodiumsiloxanolate transformation in the presence of aromatic nitrogen-containing ligands // Inorganica Chimica Acta. – 2020. – Vol. 517. – P. 120160.
17. Vysochinskaya Yu.S., **Anisimov A.A.**, Krylov F.D., Buzin M.I., Buzin A.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Synthesis of functional derivatives of stereoregular organocyclotetrasiloxanes by thiol-ene addition // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – Vols. 954-955. – P. 122072.

18. Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Novikov M.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Dyuzhikova Yu.S., Ushakov I.E., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / A Versatile Equilibrium Method for the Synthesis of High-Strength, Ladder-like Polyphenylsilsesquioxanes with Finely Tunable Molecular Parameters // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – P. 4452.
19. Anisimov A.A., Temnikov M.N., Krizhanovskiy I.N., Timoshina E.I., Milenin S.A., Peregudov A.S., Dolgushin F.M., Muzafarov A.M. / Thiol-ene click reaction with preservation of the Si-H bond: a new approach for the synthesis of functional organosilicon compounds // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 45. – P. 5764.
20. Krizhanovskiy I.N., Temnikov M.N., Kononevich Yu.N., Anisimov A.A., Drozdov F.V., Muzafarov A.M. / The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – P. 3079.
21. Dyuzhikova Yu.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with Organocyclotetrasilsesquioxane Branching-Out Centers: Synthesis and Properties // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 2. – P.285.
22. Ershova T.O., Anisimov A.A., Krylov F.D., Polshchikova N.V., Temnikov M.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / A new highly efficient method for the preparation of phenyl-containing siloxanes by condensation of phenylsilanols in liquid ammonia // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 247. – P. 116916.
23. Dyuzhikova Yu.S., Anisimov A.A., Gorodov V.V., E A.Olenich, Buzin M.I., Nikiforova G.G., Kostrov S.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / The effect of the polydimethylsiloxane chain length on the properties of four-arm siloxane stars // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2023. – Vol. 989. – P. 122650.
24. Andropova U.S., Aysin R.R., Serenko O.A., Ershova T.O., Anisimov A.A., Chernik V.N. / Ladder Polyphenylsilsesquioxanes and Their Niobium–Siloxane Composite as Coating Materials: Spectroscopy and Atomic Oxygen Resistance Study // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 15. – P. 3299.

25. Anokhina T.S., Ershova T.O., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V., Muzafarov A.M. / Pervaporation and Gas Separation Properties of High-Molecular Ladder-like Polyphenylsilsesquioxanes // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – № 15. – P. 3277.
26. Minyaylo E.O., Kudryavtseva A.P., Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Khanin D.A., Ol'shevskaya V.A., Buzin M.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. / Carborane-containing stereoregular cyclic phenylsiloxanes: synthesis, structure and properties // New Journal of Chemistry. – 2024. – Vol. 48. – P. 8304.
27. АНИСИМОВ А.А., Миняйло Е.О., Шакирова А.Р., Щеголихина О.И. / Эволюция металлоорганосилоксанов // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2023. – Том 65. – № 2. – С. 245-275.
28. Krizhanovskiy I.N., Temnikov M.N., Drozdov F.V., Peregudov A.S., Anisimov A.A. / Sequential hydrothiolation-hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures // Reaction Chemistry & Engineering. – 2023. – Vol. 8. – P. 1005.
29. Krizhanovskiy I.N., Frank I.V., Shkinev P.D., Malakhova Y.N., Temnikov M.N., Anisimov A.A., Khanin D.A. Janus star-shaped siloxane polymers with oriented alkoxy functional groups. Synthesis and properties // Journal of Organometallic Chemistry. – 2024. – Vol. 1022. – P. 123374.
30. Kirila T.U., Ershova T.O., Bashkova E.V., Anisimov A.A., Temnikov M.N., Streltsov D.R., Chvalun S.N., Filippov A.P., Muzafarov A.M. Structure and conformation of ladder-like polyphenylsilsesquioxane obtained in ammonia // Journal of Molecular Structure. – 2025. – P. 14193.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

- 1) От Захаровой Л.Я., д.х.н., главного научного сотрудника, заведующей лабораторией Высокоорганизованных сред Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. Отзыв содержит два замечания, а именно:

1. В подразделе 5.2, посвященном силоксановым жидкостям, было бы полезно добавить краткую сводную таблицу или сравнение свойств звездообразных ПДМС с линейными аналогами, чтобы лучше отразить преимущества предложенных соединений.
 2. Были ли предприняты попытки увеличить масштаб синтеза? Сохраняются ли при этом характеристики продуктов (M_w , прозрачность, механические свойства)?
- 2) От Зубова В.П., д.х.н., профессора кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет. Отзыв содержит одно замечание, а именно:
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».
- 3) От Зайцева К.В., д.х.н., в.н.с. кафедры органической химии МГУ имени М.В. Ломоносова. Отзыв содержит три замечания, а именно:
1. Каковы причины селективности (в том числе стереоселективности) получения органоциклосилсесквиоксанов?
 2. Можно ли в целях оптимизации принципов «зеленой химии» использовать в качестве катализаторов гидросилилирования катализаторы, альтернативные соединениям платины?
 3. Как можно объяснить получение лестничных полимеров в среде аммиака?
- 4) От Щербиной А.А., д.х.н., доцента, с.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН. Отзыв содержит три замечания, а именно:
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 лучей ПДМС-48, ПДМС-75, ПДМС-123 и звездообразных полимеров Ph4-75, Ph-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 покрытие - воздух/вода с указанием функциональных групп в поверхностном слое, обеспечивающих значительную гидрофобность и износостойкость.

В отзывах на автореферат отмечается, что диссертационная работа, посвященная разработке новых способов синтеза силоксанов различной архитектуры, сочетает идеи, методологию и молекулярный дизайн из двух комплементарных областей науки, а именно, органической химии и химии полимеров, и является актуальной как с точки зрения теоретических обобщений, так и в плане практического применения. Полученные в работе соединения со строго заданной молекулярной архитектурой (макроциклической, звездообразной и лестничной) перспективны при разработке функциональных материалов с управляемыми свойствами. Диссертационная работа Анисимова А.А. обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что чл.-корр., д.х.н. Ярославов А.А. – специалист в области синтеза и исследования свойств высокомолекулярных соединений; д.х.н., профессор Исламова Р.М. – специалист в области синтеза и исследования свойств кремнийорганических соединений, в том числе полиорганосилоксанов; д.х.н.,

профессор Кузнецов А.А. – специалист в области синтеза и исследования свойств высокомолекулярных соединений, в том числе жесткоцепных полимеров.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук – один из ведущих научных учреждений, в котором проводятся исследования в области химии и физики высокомолекулярных соединений, включая исследования по изучению газоразделительных и механических свойств полимеров.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены важные результаты, обладающие **научной новизной**:

Разработана общая синтетическая схема 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 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 ($T_{д}^{5\%} = 537^\circ\text{C}$) и термоокислительной ($T_{д}^{5\%} = 587^\circ\text{C}$) деструкции.

Оценка достоверности результатов обеспечивалась использованием совокупности современных физико-химических методов установления состава, строения и исследования свойств полученных соединений и экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

Личный вклад заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – в планировании и выполнении экспериментов, а также в обсуждении результатов, их анализе, оформлении публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. В главе 3.1.4.1. «Гидросилилирование $-\text{SiH}$ групп функциональных фенилциклосилсесквиоксанов» с помощью реакции гидросилилирования в присутствии платинового катализатора были получены новые борорганические производные стереорегулярных фенилциклосилсесквиоксанов, карборансодержащие фенилциклосилкосаны и спиртовые производные фенилсодержащих

макроциклов. Однако побочной реакций 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?

2. Одним из выводов диссертации показано, что выделяющийся при поликонденсации побочный продукт реакции – вода – при синтезе тормозит рост цепи лестничного полимера, то есть реакция синтеза полимера имеет обратимый характер. Делались ли расчеты термодинамических параметров процесса синтеза?
3. В работе большое внимание уделено обсуждению способа синтеза звездообразных полисилоксанов методом «прививки к». Однако в тексте отсутствует схема синтеза конечного продукта, поэтому остается неясным какие функциональные группы можно «вырастить» на периферии полимерной макромолекулы?
4. Корректно ли называть гибкими высокомолекулярные л-ПФСС с $\varepsilon = 6\%$?
5. Вами развит подход с добавлением ионов металлов, как центров координации. Связаны ли стабилизация макроциклов с ростом константы равновесия циклизации? Предпринимались ли попытки её экспериментального определения?
6. Вы получали лестничные полимеры. Главной проблемой получения лестничных полимеров является образование структурных дефектов. По данным микрофотографий и вискозиметрии вам удалось избежать данный эффект. Вопрос следующий: удалось ли зафиксировать данные. Какой сегмент Куна у данных полимеров?
7. В ходе Вашей работы было создано довольно много подходов к получению практически важных продуктов, полимеров. Что-то из этих разработок было запатентовано? Если да, то почему это никак не отражено в автореферате в списке литературы?
8. В начале работы в литературном обзоре было сказано о том, что множество органических циклов использовалось в супрамолекулярной

химии. Есть ли перспектива аналогичного применения для силоксановых циклов?

9. Возможно ли использование циклов для координации металлов или ротаксанов?
10. Проводили ли Вы конформационный анализ макроциклов, которые получали?
11. Касается озвученных проблем с платиной и обнаружением фрагмента $-\text{SiH}$ рядом с серой. Пытались ли использовать другие катализаторы или как-то еще решать данную проблему?
12. Согласно снимку АСМ представленные Вами л-ПФСС имеют стержнеобразный характер вне зависимости от молекулярной массы, соответственно, эти макромолекулы не являются гибкими. Как они текут в таком случае? Есть ли предположения о механизме течения таких стержнеобразных макромолекул?
13. Возможно ли синтетически получить циклы большего размера и какие ограничения здесь присутствуют?
14. В каком количестве можно синтезировать такие циклические соединения?
15. Уточните условия получения и свойства силоксановых аэрогелей.
16. В Вашем автореферате указано, что 750 атм – давление, при котором были получены аэрогели. Оправдано ли такое давление?

Соискатель Анисимов А.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Зачастую, в ходе реакции гидросилилирования могут образовываться побочные продукты реакции. Чтобы подавить данные побочные процессы, мы ведем синтез в избытке алкенов, таким образом увеличивая скорость основной реакции по сравнению с побочной.
2. К сожалению, расчеты термодинамических параметров нами не проводились. Основная проблема в том, что если в системе присутствует большое количество воды, то эта вода способна образовывать комплексы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4OH , которые при высоких температурах способны

запускать процессы деполимеризации, в результате которых происходит смещение равновесия в сторону более низкомолекулярных продуктов.

3. В случае использования метода «прививка к» образуются нефункциональные звездообразные полимеры, у них с одной стороны полидиметилсилоксаны с бутильными концевыми группами, которые появляются в процессе полимеризации иницируемой BuLi. В случае полимеризации в аммиаке мы можем получать звездообразные полимеры с концевыми ОН-группами, которые в дальнейшем возможно функционализировать.
4. Из представленных данных видно, что данные полимеры легко гнутся, что и имелось ввиду в этом случае. Действительно, более корректно о гибкости можно говорить после проведения испытаний на изгиб, что будет сделано в дальнейшем.
5. На счет константы да, в литературе известны подходы по увеличению константы молекулярной циклизации за счет темплатного подхода.
6. Когда мы говорим про дефектность л-ПФСС, то стоит выделить 2 разновидности дефектов. Это макродефекты и микродефекты. Мы фиксируем спектрально микродефекты по соотношению интегральных интенсивностей фенильных и триметисилильных групп. На макроуровне спектрально мы не можем зафиксировать большие ответвления, поэтому мы обратились за помощью к коллегам из ИВС РАН и НИЦ Курчатовский институт. Вопрос про сегмент Куна здесь довольно непростой, потому что у л-ПФСС значение ниже, чем у истинных лестничных структур – около 30 нм.
7. К сожалению, из результатов работы был запатентован только экологичный метод получения макроциклов в среде угольной кислоты. Все остальные результаты мы, к сожалению, не запатентовали.
8. Над этим сейчас ведется работа. Мы изучаем процессы самоорганизации таких амфифильных макроциклических силоксановых систем. Это еще не опубликовано, но стоит отметить, что мы исследовали методом динамического рассеяния света полученные системы. Даже самые простые системы, содержащие по одну сторону фенильные заместители,

а по другую – спиртовые группы, способны образовывать нанометровые мицеллы, что делает их потенциально интересными для дальнейших исследований.

9. Было бы интересно рассмотреть идею насчет ротаксанов. Однако, силоксановый макроцикл крайне гибкий и получить на его основе ротаксановую систему нам пока не удалось. По поводу координации металлов: силоксановые макроциклы – слабокоординирующие соединения, но, если вводить в них группы, которые способны связывать ионы металлов, вероятно, да, их потенциально можно использовать в этой сфере. Соответственно, у нас есть толильные макроциклы, коллеги из группы Ашота Вачиковича Арзуманяна конвертировали толильные группы в фрагменты бензойной кислоты. И далее на их основе были получены металлоорганические каркасные структуры. На сегодняшний день, в целом, это единственный пример такого рода координации.
10. У силоксановых и даже силсесквиоксановых макроциклов благодаря высокой гибкости связи Si-O не наблюдается определенной конформации, точнее находится в динамической конформации. В процессе проведения рентгеноструктурного анализа стереорегулярных силсесквиоксанов возникали проблемы с отсутствием упорядоченности силоксановых связей в цикле.
11. Да, мы пытались оптимизировать условия реакции так, чтобы сера в бета-положении вступала в реакцию. Однако, для этого нужно повышать температуру более чем до 150 °C.
12. Дело в том, что коллегами из Курчатовского института был применен метод spin-coating. Соответственно, л-ПФСС вытягиваются под влиянием центробежной силы. При использовании метода dip-coating данные структуры сворачиваются. Насчет течения – л-ПФСС текут только в растворенном виде.
13. На данный момент нам пока не удалось получить цикл больший, чем двенадцатичленный, хотя есть идеи на этот счет. В планах апробировать использование линейных полинатрийоксисилоксанов. Кроме того, в рамках данной работы удалось получить принципиально новое

бициклическое соединение, у которого разное количество функциональных групп в плоскости цикла – 6 гидридных и 8 винильных групп.

14. Подобные циклические соединения можно получать десятками граммов.

15. Разработанный в нашей лаборатории подход к получению аэрогелей предполагает как образование сетки в результате сшивания реакцией гидротииолирования, так и одновременное исключение второго этапа сушки. Если говорить о свойствах, полученный аэрогель обладает маленькой удельной поверхностью. В отличие от классических аэрогелей, в структуре нашего нет микропор. Плотность составляет 0,26 г/см³.

16. Такое давление необходимо для получения сверхкритического CO₂.

На заседании 02 октября 2025 г. диссертационный совет принял решение: за разработку синтетических методов получения новых индивидуальных и полимерных соединений со строго заданной молекулярной структурой на основе стереорегулярных макроциклических органосилсесквиоксанов и исследование свойств полученных продуктов, присудить **Анисимову Антону Александровичу** ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования, диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 13 докторов наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 20, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного совета 24.1.161.02,

д.х.н., академик

Ученый секретарь диссертационного

совета 24.1.161.02, к.х.н.



Музафаров Азиз Мансурович

Беломоина Наталия Михайловна

02.10. 2025 г.