

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу**

**Анисимова Антона Александровича «Карборансилоксаны различной структуры: синтез и свойства», представленную на соискание ученой**

**степени кандидата химических наук по специальности**

**02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

Специфические свойства, которые придает силиконам карборановый фрагмент, встроенный в полимерную цепь, общеизвестны. Тем не менее, интерес исследователей к кремнийорганическим соединениям, как олигомерным, так и полимерным, содержащим столь объемный гетероатомный ароматический заместитель, не затухает в последние десятилетия. Открываются новые перспективные области использования таких веществ, что обусловлено их особенными и многогранными свойствами. Силоксановые полимеры с карборановыми фрагментами востребованы при изготовлении термостойких покрытий и резин, люминесцентных материалов, а также в газовой хроматографии. Разработка простых и удобных методов введения таких объемных фрагментов в различные силоксановые структуры позволяет существенно расширить возможности получения олиго- и полисилоксанов, ограниченные на сегодняшний день лишь конденсационным способом синтеза. В связи с этим диссертационная работа Анисимова А.А., посвященная разработке подходов к синтезу и исследованию свойств карборансодержащих силоксановых структур различного строения, является актуальной и значимой. Тема работы является актуальной и в прикладном аспекте, поскольку конечной ее целью являлось изучение термостабильности и реологических свойств полученных материалов, что, несомненно, важно для их потенциального применения.

Диссертационная работа Анисимова А.А. изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка и 9 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы из 205 наименований.

Первая глава содержит критический анализ литературных данных, посвященных методам синтеза и свойствам карборансодержащих полимеров различной природы и кремнийорганических соединений, а также применению разнообразных материалов на основе карборанов. Использованные литературные источники современны и надежны. Вторая глава содержит обсуждение результатов, полученных автором в ходе выполнения работы. В экспериментальной части приведено описание методов и приборов, которые использовались для установления строения и состава новых соединений, подробное описание экспериментов и физико-химические свойства полученных соединений. Автором выполнена большая экспериментальная работа, требующая знаний и навыков органического синтеза, современных методов анализа.

Идея работы состояла в исследовании влияния количества и расположения карборановых фрагментов на физико-химические свойства (термостойкость, стеклование, кристаллизацию, вязкость) линейных и циклических олигомеров и полимеров. Автором найден удачный универсальный подход к синтезу новых олиго- и полисилоксанов с включением карборанильных кластеров: реакция гидросилилирования с использованием катализатора Карстеда и двух прекурсоров, 9-аллил-*m*-карборана и 9,12-диаллил-*o*-карборана. Несомненным достоинством работы является раздел диссертации, посвященный методике получения и установлению стереорегулярной структуры (трис-*цис*-трис-*транс*-конфигурации) макроциклических силоксанов с использованием ЯМР спектроскопии. В результате выполненной работы Анисимовым А.А. получены новые научные результаты в области синтеза не известных ранее олиго- и полисилоксанов линейного и циклического строения. Найдены закономерности, влияющие на их физико-химические свойства. Обнаружено, что все новые полимеры ведут себя как ньютоновские жидкости, независимо от расположения в макромолекуле карборанового фрагмента. Установлен факт подавления кристаллизации для большинства полученных полимеров, за исключением макромолекул, содержащих диметилсилоксановые звенья большой длины.

Диссертация и автореферат изложены хорошим языком, характеризуются четкостью и последовательностью изложения материала. Таблицы и рисунки даны в необходимом для обоснования научных положений количестве, хорошо оформлены и способствуют лучшему пониманию работы. Научные положения и выводы в работе вполне обоснованы и не вызывают сомнений, что обусловлено применением широкого арсенала инструментальных методов анализа: ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, ГПХ, ДСК, ТГА, РСА и реологические исследования.

Замечаний принципиального характера по содержанию и трактовке результатов нет. Отмечая научную и практическую значимость работы, следует все же указать на некоторые недостатки. К ним относятся следующие:

1. Полимеры **3** и **7** имеют различные значения индекса полидисперсности, судя по представленным на рисунке 19 кривым. Возможно, на это накладывают отпечаток различия в условиях их синтеза (в отличие от полимеров **8** и **9**). Корректнее было бы сравнивать свойства полимеров, полученных в идентичных условиях.
2. Наличие точки плавления для полимера **7** автор связывает с тем, что «концевые группы образуют отдельную кристаллическую фазу из-за стерических затруднений». При этом он не учитывает тот факт, что образование такой кристаллической фазы возможно за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между ароматическими кольцами соседних макромолекул. В данном случае это важно, учитывая небольшую длину макромолекул соединения и его узкое молекулярно-массовое распределение.
3. По данным таблицы 2 число диметилсилоксановых звеньев для полимера **13** оказалось значительно ниже теоретического. Причины этого автором не обсуждаются.
4. На странице 63 автор пишет: «Значения энергии активации вязкого течения незначительно отличаются от соответствующих величин для ПДМС такой же молекулярной массы (см. таблицу 4).» В таблицу 4 следовало бы включить значение энергии активации вязкого течения для ПДМС, с которым приводится сопоставление свойств синтезированных полимеров.


5. При сравнении данных таблиц 5 и 6 видно, что в результате добавления к гидрид-содержащим полимерам карборановых привесок происходит уширение молекулярно-массового распределения для каждого из соединений, а также снижение значения  $M_n$  для полисилоксана 21 по сравнению с исходным. Автор не комментирует, могли ли условия реакции гидросилилирования повлиять на молекулярно-массовые характеристики полимеров.
6. В работе отсутствуют данные по реометрии карборансодержащих циклосилоксанов с метильным заместителем. Было бы интересно сопоставить их свойства с аналогичными соединениями с фенильной группой у кремния.
7. Как отмечает автор, важное свойство карборансодержащих соединений – термостойкость. Можно было бы привести для сравнения данные по термостойкости соединений с подобным силоксановым остовом, но другими заместителями (арильными, фторорганическими).

Однако указанные замечания ни в коей мере не ухудшают положительной оценки и общего благоприятного впечатления от диссертации. Диссертационная работа Анисимова А.А. является интересным, хорошо спланированным законченным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном уровне, вносящим существенный вклад в решение актуальной научной задачи – синтез и исследование свойств новых олиго- и полисилоксанов различного строения с карборановыми фрагментами в основной цепи, по ее концам или в боковых заместителях. Полученные Анисимовым А.А. новые научные результаты в области синтеза карборансодержащих силоксанов, в том числе неизвестных ранее полимеров, макроциклов и силсесквиоксанов с объемными заместителями, имеют как фундаментальное, так и практическое значение для создания новых материалов.

Основные результаты работы изложены в семи публикациях, в том числе трех статьях в рецензируемых изданиях и четырех тезисах докладов на российских и международных конференциях. Автореферат правильно и полно

отражает содержание диссертации. Диссертационная работа по актуальности, научной новизне, объему и обоснованности научных результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (п.п.9-14), утвержденном постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, а также паспорту заявленной специальности. А ее автор, Анисимов Антон Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент  
ст. научн. сотр. лаборатории  
кремнийорганических  
соединений Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Института  
металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
(ИМХ РАН)  
Кандидат химических наук (02.00.08)

  
\_\_\_\_\_ Ладилина Е.Ю.  
12.04.2017

Подпись Ладилиной Е.Ю. заверяю

Ученый секретарь Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Института  
металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук



  
\_\_\_\_\_ Шальнова К.Г.

контактные данные:

почтовый адрес: 603950 г. Н. Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. ИМХ РАН

Тел. 8(831)462-77-95

e-mail; [eladilina@gmail.com](mailto:eladilina@gmail.com)