

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 15 февраля 2024 г. № 5

О присуждении Ершовой Татьяне Олеговне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез лестничных полифенилсилсесквиоксанов в среде аммиака и исследование их свойств» по специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения **принята к защите** 30 октября 2023 г. (протокол № 8) 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.

Ершова Татьяна Олеговна, 29 июля 1995 года рождения, окончила в 2019 г. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».

В период подготовки и выполнения работы Ершова Т.О. обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН с 2019 по 2023 год, в настоящее время работает в лаборатории кремнийорганических соединений в должности младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа «Синтез лестничных полифенилсилсесквиоксанов в среде аммиака и исследование их свойств» **выполнена** Ершовой Татьяной Олеговной в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель:

кандидат химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических соединений **Анисимов Антон Александрович;**

Официальные оппоненты:

Бойко Наталья Ивановна - доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном первым проректором ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», доктором химических наук, профессором Н.И. Прокоповым, (заключение составлено Зубовым В.П., доктором химических наук, профессором кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. Медведева С.С., и Кирилиным А.Д., доктором химических наук, заведующим кафедрой Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова) указала, что диссертационная работа Ершовой Т.О. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу и имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений и химии элементоорганических 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 необходимостью создания простого и эффективного метода получения высокомолекулярных полифенилсилсесквиоксанов лестничного строения. Данные полимеры обладают комплексом ценных физико-химических свойств, что обуславливает их применение в различных областях, например, в оптоэлектронике, в качестве защитных, жаростойких, гидрофобных покрытий, а также перспективных материалов для создания газоразделительных мембран.

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, Ершова Татьяна Олеговна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Результаты работы Ершовой Т.О., содержащие данные о новом методе синтеза лестничных полифенилсилсесквиоксанов в среде аммиака и исследовании их свойств, рекомендованы к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», АО «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» и др.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, опубликовано 4 статьи.

Работы по теме диссертации включают 4 статьи в журналах первого квартала. Диссертационное исследование представлено в 4 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. **Ershova T.O.** A versatile equilibrium method for the synthesis of high-strength, ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with finely tunable molecular parameters / **T.O. Ershova**, A.A. Anisimov, M.N. Temnikov, M.A. Novikov, M.I. Buzin, G.G. Nikiforova, Yu.S. Duyzhikova, I.E. Ushakov, O.I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov // *Polymers*. – 2021. – V.13. – P.4452.

2. **Ershova T.O.** A new highly efficient method for the preparation of phenyl-containing siloxanes by condensation of phenylsilanols in liquid ammonia / **T.O. Ershova**, A.A. Anisimov, F.D. Krylov, N.V. Polshchikova, M.N. Temnikov, O.I. Shchegolikhina, A.M. Muzafarov // *Chem. Eng. Sci.* – 2022. – V.247. – P.116916.

3. Anokhina T.S. Pervaporation and gas separation properties of high-molecular ladder-like polyphenylsilsesquioxanes / T.S. Anokhina, **T.O. Ershova**, A.A. Anisimov, M.N. Temnikov, E.A. Grushevenko, I.L. Borisov, A.V. Volkov, A.M. Muzafarov // *Polymers*. – 2023. – V.15. – P.3277.

4. Andropova U.S. Ladder polyphenylsilsesquioxanes and their niobium–siloxane composite as coating materials: Spectroscopy and atomic oxygen resistance study / U.S. Andropova, R.R. Aysin, O.A. Serenko, **T.O. Ershova**, A.A. Anisimov, V.N. Chernik // *Polymers*. – 2023. – V.15. – P.3299.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

1) От Миленина С.А., к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории «Молекулярного конструирования полимерных наноматериалов» ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. Отзыв содержит два вопроса, а именно: 1) «для исследуемого в диссертационной работе класса полимеров представляет интерес определение показателя преломления, делались ли такие измерения?» 2) «На сколько высокая

воспроизводимость результатов при синтезе, исследуемом в работе? Проводились ли исследования воспроизводимости на каких-либо образцах?»

2) от Симоновой М.А., к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника лаборатории «Биомиметических полимерных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений. Отзыв содержит один вопрос: «На странице 9, рисунок 6 «Кривые ГПХ образцов 9-12», на хроматограмме для образцов 9 и 10 отчетливо виден второй пик. Чему он соответствует?».

3) От Бредова Н.С., к.х.н., доцента кафедры химической технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Отзыв содержит одно замечание: «Почему в таблице 4 на странице 11 низкомолекулярные фракции образцов 24-26 имеют M_w и M_n выше, чем значения M_w и M_n для высокомолекулярных фракций? Очевидно, что данные таблицы 4 расходятся с видом кривых ГПХ образцов 24-26 на рисунке 9. Ниже автор пишет: «Показано, что увеличение концентрации воды в системе приводит к снижению ММ». Для представленных в таблице значений M_n , M_w для низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций образцов 24-26 зависимость не линейная».

4) От Карпова Г.О., к.х.н., научного сотрудника лаборатории №10 «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений» ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН и Жигарева В.А., инженера-исследователя лаборатории №10 «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений» ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Отзыв содержит два вопроса: 1) «В автореферате представлено исследование реакции с концентрацией *цис*-тетрола к аммиаку не более 60% масс. Есть ли мнение относительно минимального содержания аммиака, достаточного для прохождения реакции?» 2) «Концентрация мономера и время реакции не оказывают существенного влияния на молекулярную массу продукта в условиях 30°C. Изменится ли зависимость при проведении реакции при 150°C?»

В отзывах на автореферат указывается, что тема диссертационной работы является актуальной и направлена на разработку нового, простого и эффективного метода синтеза лестничных полифенилсилсесквиоксанов в регулируемые молекулярно-массовыми характеристиками, а также исследование их свойств. Диссертационная работа Ершовой Т.О. обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Бойко Н.И. – специалист в области синтеза и исследования свойств высокомолекулярных соединений; д.х.н. Исламова Р.М. – специалист в области синтеза и исследования свойств кремнийорганических соединений.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» – один из ведущих многопрофильных химико-технологических высших учебных заведений, в котором проводятся исследования в области химии высокомолекулярных соединений.

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

разработан новый метод синтеза лестничных полифенилсилсесквиоксанов путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака, который впервые позволил получать полимеры с заданными, регулируемые в широком диапазоне молекулярными массами;

показано, что полученные соединения обладают улучшенными термическими и механическими характеристиками, по сравнению с лестничными полифенилсилсесквиоксанами, полученными альтернативными методами.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что:

установлена зависимость молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров от таких параметров как концентрация мономера, длительность проведения реакции, температура синтеза и концентрация воды в системе; определены оптимальные условия для получения высокомолекулярных, растворимых лестничных полифенилсилсесквиоксанов;

расширены области применения лестничных полифенилсилсесквиоксанов за счет улучшенных механических и термических характеристик.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики** подтверждается тем, что синтезированные лестничные полифенилсилсесквиоксаны проявляют высокую термическую и термоокислительную стабильность, что в совокупности с хорошими механическими характеристиками позволяет использовать их в качестве мембран для газоразделения смесей, содержащих CO₂ и N₂, и первапорации ароматических и алифатических углеводородов, а также в качестве защитных покрытий при конструировании космических летательных аппаратов. Разработаны методы переработки л-ПФСС до исходного мономера, что делает разработанный в работе подход к получению л-ПФСС полностью соответствующим принципам «зеленой» химии.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты получены с помощью надёжных экспериментальных методов. Структура синтезированных соединений подтверждена методами ЯМР-спектроскопии (на ядрах ¹H, ¹³C и ²⁹Si), ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), вискозиметрия в растворе. Свойства полимеров изучены методами термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), механического анализа и краевого угла смачивания. Оценка практического применения проводилась методами вакуумной первапорации и Дайнесса-Баррера, а также обработкой полученных л-ПФСС атомарным кислородом.

Личный вклад заключается в поиске и анализе научной литературы, обсуждении задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, обработке, анализе, структурировании и обобщении полученных результатов, написании статей, подготовке и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1) При изучении влияния температуры синтеза на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров, шаг между исследуемыми температурами составлял примерно 50°C. Пробовали ли Вы его уменьшить и посмотреть какие молекулярные массы будут иметь полученные полимеры?

2) При оценке дефектности полученных полимеров Вы использовали $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ для блокирования остаточных силанольных групп, присутствующих в образцах. При проведении данной реакции выделяется HCl , что может приводить к появлению побочных реакций и разрыву связей в макромолекуле. Как Вы решали данную проблему?

3) Каким способом были получены пленки, исследуемые в работе?

4) Было показано, что низкомолекулярный л-ПФСС, полученный в работе не способен образовывать целостную пленку. Изменится ли это, если повысить концентрацию раствора из которого была отлита пленка?

5) Каким требованиям должен отвечать аммиак для проведения предложенного Вами синтеза л-ПФСС?

6) Будет ли полимер, полученный после рецикла аммиака, проявлять такие же свойства, как и полимер, полученный до рецикла?

7) В работе приводятся данные рентгеноструктурного анализа л-ПФСС, где указывается, что на дифрактограмме имеется два дифракционных максимума, соответствующих межплоскостным расстояниям в макромолекуле. Требуется пояснение чему соответствуют эти значения в макромолекуле.

8) Объясняя высокие механические характеристики высокомолекулярного образца, Вы говорите, что это связано с его дефектностью. При проведении механических испытаний при температуре 250°C, данный образец проявляет еще большие значения деформации. Связано ли это с тем, что при повышении температуры увеличивается его дефектность?

9) Какие преимущества имеет представленный подход с использованием аммиака для получения л-ПФСС по сравнению с классическим способом получения?

10) В автореферате представлено исследование реакции с концентрацией *цис*-тетрола к аммиаку не более 60% масс. Есть ли мнение относительно минимального содержания аммиака, достаточного для прохождения реакции?

Соискатель Ершова Т.О. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1) Нами была проведена серия экспериментов, в которых полимеры были получены при температурах от 30 до 150°C с шагом 10 градусов. По мере повышения температуры синтеза на каждые 10°C, молекулярная масса синтезируемых образцов увеличивается примерно на 10-15 кДа. Таким образом, варьируя температуру, мы можем получать полимеры с точно заданной молекулярной массой.

2) При проведении реакции блокирования остаточных силанольных групп $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, мы использовали пиридин в качестве акцептора HCl. Таким образом нам удалось избежать всех возможных побочных реакций.

3) Пленки, исследуемые в работе, были получены методом полива раствора полимера на целлофановую подложку.

4) Низкомолекулярный образец не способен образовывать целостную пленку, и изменение концентрации раствора, из которого отлита пленка, не повлияет на ее монолитность.

5) Главное требование, предъявляемое к используемому аммиаку, – это отсутствие в нем воды, так как она, как было установлено в ходе работы, ограничивает рост молекулярной массы образующегося полимера.

6) Так как полимер, полученный после рецикла аммиака, имеет молекулярную массу, идентичную молекулярной массе образца, полученного до рецикла, то следует ожидать для него полного воспроизведения физико-химических свойств.

7) Согласно литературным данным, первый дифракционный максимум на дифрактограмме соответствует внутримолекулярному расстоянию от цепи до цепи, т.е., другими словами, ширине макромолекулы. Второй дифракционный максимум соответствует средней толщине полимерной цепи.

8) В случае проведения механических исследований при температуре 250°C, высокий процент деформации не связан с увеличением дефектности образца. Согласно результатам ТГА, при этой температуре исследованные полимеры стабильны. Мы предполагаем, что рост деформации при разрыве при повышенных температурах вызван нарушением π - π стеккинга в макромолекулах л-ПФСС.

9) По сравнению с классическим способом получения л-ПФСС, предложенный нами метод имеет ряд преимуществ. Во-первых, можно получать полимеры с заданными молекулярными массами, что невозможно при альтернативных методах синтеза л-ПФСС. Во-вторых, синтез протекает в одну стадию. В-третьих, так как аммиак выступает в роли растворителя и катализатора процесса конденсации, полученные продукты реакции не требуют очистки. В-четвертых, л-ПФСС, полученные в среде аммиака, обладают повышенными термическими и механическими характеристиками.

10) При проведении работы по уменьшению давления в автоклаве при проведении синтеза, нами было установлено, что при использовании 1 грамма аммиака, за 4 часа при 150°C мы можем получать полимеры с молекулярной массой порядка 300 кДа. Мы предполагаем, что дальнейшая оптимизация позволит нам получать полимеры с более высокой молекулярной массой при этих условиях.

На заседании 15 февраля 2024 г. диссертационный совет принял решение: за разработку нового метода синтеза лестничных полифенилсилсесквиоксанов, полученных путем конденсации *cis*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака и исследованию их физико-химических свойств, присудить Ершовой Татьяне Олеговне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, 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 21, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Заместитель председателя диссертационного
совета 24.1.161.02, д.х.н., профессор

Серенко Ольга Анатольевна

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.161.02, к.х.н.

Беломоина Наталия Михайловна

15.02.2024 г.

