

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Крижановского Ильи Николаевича
«МЕТОД ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ И
ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ИНСТРУМЕНТ СИНТЕЗА
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И
ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Высокие требования к контролю свойств кремнийорганических соединений и полимеров делают актуальными исследования, посвященные поиску новых подходов к их синтезу и модификации. В настоящее время используется множество реакций и их сочетаний для селективной функционализации кремнийорганических соединений, среди которых наиболее часто используемыми являются реакции радикального гидротииолирования и металлокомплексного гидросилилирования. Диссертационная работа Крижановского Ильи Николаевича направлена на изучение применения такой последовательности реакций к одному субстрату, что обеспечит широкие возможности для селективной функционализации и синтеза новых высокомолекулярных кремнийорганических соединений, а также позволит глубже изучить фундаментальную проблему гидросилилирования серосодержащих соединений, которая недостаточно исследована в настоящее время. В связи с этим тема диссертации, представленная к защите И.Н. Крижановским, является актуальной.

Диссертационная работа И.Н. Крижановского написана по традиционному плану, изложена на 160 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы (221 наименование) и приложения. Диссертация включает 15 таблиц и 72 рисунка.

Во *введении (глава I)* ёмко и содержательно сформулированы актуальность, цель и основные задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В *главе II* рассмотрены уже опубликованные работы, посвященные синтезу и исследованию зависимостей структура-свойства полифункциональных кремнийорганических соединений различной архитектуры, а также обсуждаются некоторые особенности применения реакций гидротииолирования и гидросилилирования в химии кремнийорганических соединений.

В *главе III* представлены собственные результаты Ильи Николаевича.

Диссертант синтезировал 60 новых соединений, на основе полифункциональных силанов, силоксанов и циклического полисилсесквиоксана. Проанализировано влияние длины алифатического мостика между атомами кремния и серы на активность силанов в реакции гидросилилирования. Определены оптимальные условия синтеза и очистки полученных соединений, определены свойства наиболее интересных из них.

В *главе IV* автор описывает экспериментальную часть, а именно все реагенты и материалы, методики синтеза и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования, такие как ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{29}Si ЯМР-спектроскопия, ИК-

спектроскопия, гелепроникающая хроматография, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, исследование монослоёв в ванне Ленгмюра и др.

Научная новизна и основные выводы тщательно проведённой работы сводятся к следующему:

- Установлено сохранение Si-H групп в условиях радикального гидротииолирования и зависимость условий проведения реакции от используемых реагентов. Подобранные условия позволили проводить реакцию гидротииолирования до количественной конверсии реагирующих групп при высокой селективности реакции по β -аддукту.
- Показано, что гидросилилирование силанов с двумя CH_2 -группами между атомом серы и Si-H-группой не протекает при температурах до 120 °С. Причина – образование прочного хелатного платинового комплекса, устойчивого в условиях реакции. Применение квантово-химических расчётов позволило предсказать строение комплекса, который далее был выделен, описан и использован для высокотемпературного (150 °С) гидросилилирования смеси винил- и гидридсодержащих полидиметилсилоксанов.
- Проведено гидросилилирование большого количества серосодержащих субстратов (силанов, дисилоксанов, циклотетрасилсесквиоксана и полифункционального полидиметилсилоксана) с количественными (>95%) конверсиями функциональных групп и высокой (>95%) селективностью реакций. Наличие сульфидной группы несколько замедляет реакцию гидросилилирования и обуславливает более высокую загрузку катализатора (0.1-1 мол %), по сравнению с традиционно используемой (10^{-3} - 10^{-4} мол %). Важным достоинством разработанного метода последовательной модификации полифункциональных кремнийорганических соединений, содержащих группы Si-Vin и Si-H, является возможность селективного присоединения вводить полярных (спирты, ПЭГи), неполярных (Ar, Alk, перфтор-Alk) и функциональных (алкоксисилильный) фрагментов в структуру субстрата на разных стадиях модификации.
- Полученные полифункциональные полимеры обладают высокой термической (290-392 °С) и термоокислительной (281-413 °С) стабильностью и имеют характерные для линейных ПДМС температуры стеклования (117-129 °С). Так как на второй стадии модификации протекает полимераналогичная реакция по функциональным группам, находящимся в основной цепи (4% модифицируемых звеньев) – способность полимеров к кристаллизации подавляется.
- Были получены данные о зависимостях структура-свойства для производных тетрациклосилсесквиоксана и его мономерных аналогах. Было установлено, что полученные предорганизованные циклические соединения понижают поверхностное натяжение эффективнее неорганизованных соединений аналогичного строения (натяжение на границе раздела вода-толуол 14-17 мН/м против 28 мН/м) при одинаковой массовой концентрации. На основе функционального стереорегулярного цикла было получено конверсионное покрытие для металлических поверхностей, обладающее антиобледенительными свойствами и показавшее увеличенное время до появления коррозии в камере

соляного тумана по сравнению с силаном аналогичного строения (132 против 510 часов). Исследование поведения монослоёв функциональных полимерных звёзд в ванне Ленгмюра показало зависимость поверхностного давления и площади начала конформационного перехода от стереорегулярности силсесквиоксанового ядра.

Практическая значимость. Диссертантом разработан и оптимизирован метод получения полифункциональных кремнийорганических соединений, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров конверсионных антикоррозионных покрытий, органорастворимых неионных ПАВ, силоксанов с распределёнными по цепи функциональными группами, прекурсоров для получения функциональных материалов и покрытий.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания.

1. В тексте диссертации на стр 66 указано, что «Продукты (соединения **52** и **i52**) выделяли при помощи препаративной гелипроникающей хроматографии, но также для первичной очистки применялось трёхкратное (не дробное) переосаждение в системе толуол-ацетонитрил. Суммарный выход полученного продукта после переосаждения составлял 50-60 %». А в экспериментальной части для соединения **52** выход указан 74%. Так какой же выход продукта **52**?

Указанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы, а больше имеют дискуссионный характер. Основные результаты и выводы диссертации основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях, как собственных данных, так и имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и публикации отражают основное содержание работы. Материалы диссертации опубликованы в четырех статьях в журналах WoS и Scopus (три Q1 и одна Q2) и тезисах одиннадцати докладов на международных и всероссийских конференциях.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы химии высокомолекулярных соединений, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработан новый метод получения новых функциональных олигомеров и полимеров, которые можно использовать в качестве высокоэффективных прекурсоров конверсионных антикоррозионных покрытий, органорастворимых неионных ПАВ, силоксанов с распределёнными по цепи функциональными группами, прекурсоров для получения функциональных материалов и покрытий.

Выполненное И.Н. Крижановским исследование соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения п. 2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности.», п. 4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия.» и п. 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».

Диссертационная работа Крижановского Ильи Николаевича «Метод последовательного гидротииолирования и гидросилилирования – универсальный инструмент синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений и полимеров различной архитектуры» полностью соответствует критериям, установленным пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г., а её автор, Крижановский Илья Николаевич, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент: заведующий лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

доктор химических наук (специальность 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения)

Телефон: +7 (495) 332-58-97

Email: borshchev@ispm.ru

Борщев Олег Валентинович

«12» декабря 2024 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Почтовый адрес: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Телефон организации: +7 (495) 335-91-00

Адрес электронной почты организации: getmanovaev@ispm.ru

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Борщева Олега Валентиновича удостоверяю.

Учёный секретарь ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, кандидат химических наук

Гетманова Елена Васильевна

«12» декабря 2024 г.

