

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

Разработка универсальных синтетических подходов, позволяющих создавать макромолекулы с заданной архитектурой, является одной из важнейших задач современной химии полимеров кремния. Получение кремнийорганических соединений с различными функциональными группами, которые обладают селективной реакционной способностью в соответствующих условиях, является сложным и трудоёмким процессом по сравнению с применением наполнителей и филлеров, которые также могут видоизменять свойства готового полимерного продукта. При этом только с помощью направленного синтеза можно создавать принципиально новые кремнийорганические соединения, а также существенно улучшать свойства известных полимеров, задавая необходимую последовательность функциональных фрагментов в полимерной цепи. Все это делает синтетический путь наиболее перспективным для получения новых кремнийсодержащих материалов.

В химии кремнийорганических соединений реакция гидросилилирования (преимущественно алкенов) является одной из ключевых, позволяя создавать как высоко-, так и низкомолекулярные продукты. Реакция радикального гидротиилирования, которую относят к клик-химии, менее распространённая, но не менее важная. Крижановский Илья Николаевич в своей диссертационной работе предложил оригинальный синтетический подход, основанный на последовательной комбинации реакций радикального гидротиилирования и каталитического гидросилилирования, для синтеза кремнийорганических соединений различной архитектуры. Предложенное решение открывает широкие возможности для селективной функционализации и синтеза новых высокомолекулярных кремнийорганических соединений, а также позволяет более детально изучить фундаментальную проблему гидросилилирования серосодержащих соединений, которая недостаточно исследована в настоящее время. В связи с этим тема диссертации, представленная к защите И.Н. Крижановским, безусловно, 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.

Литературный обзор (глава II) состоит из двух частей. В первой обсуждаются современные работы, посвящённые синтезу и исследованиям зависимостей

структура–свойства полифункциональных кремнийорганических соединений с различной архитектурой. Во второй проанализировано применение реакции гидротииолирования для модификации полисилоксанов, некоторые особенности гидросилилирования алкенов и существующие на данный момент примеры последовательного применения различных реакций к полифункциональным субстратам в химии кремнийорганических соединений.

В *главе III* представлены собственные результаты Ильи Николаевича. Структура работы подразумевает последовательную отработку предложенного подхода на постепенно усложняющихся по структуре субстратах, в качестве которых были использованы силаны, дисилоксаны, тетрациклосилсесквиоксан и полисилоксан с концевыми винильными и распределёнными по цепи гидридными группами. Всего получено, выделено и описано 60(!) новых серосодержащих кремнийорганических соединений. Установлена зависимость реакционной способности серосодержащих силанов в реакции гидросилилирования алкенов от положения, в котором сера находится относительно атома кремния. Определены оптимальные условия синтеза и очистки полученных соединений. Для полимеров определены молекулярные массы методом ГПХ, а также термические характеристики с помощью ТГА и ДСК. Для некоторых производных тетрациклосилсесквиоксана продемонстрировано влияние строения на такие характеристики, как температура кристаллизации, поверхностное натяжение на границе вода–толуол, поверхностное давление и поверхностный потенциал в зависимости от площади, приходящейся на одну молекулу при сжатии и расширении лентгмюровской пленки.

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

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

1. Установлено сохранение Si–H групп в условиях радикального гидротииолирования. Показано, что с алкильными тиолами реакция гидротииолирования полностью протекает только в условиях термического инициирования, в то время как тиолы с электроноакцепторными и стабилизирующими радикал заместителями реагируют в условиях фотоинициирования.

2. Показано, что гидросилилирование силанов с двумя CH_2 -группами между атомом серы и Si–H-группой не протекает при температурах до 120 °C в следствие образования прочного хелатного комплекса платины, устойчивого в условиях реакции. Обнаруженный комплекс был использован для высокотемпературного (150°C) гидросилилирования смеси винил- и гидрид-содержащих полисилоксанов.

3. Проведено гидросилилирование серосодержащих субстратов (силанов, дисилоксанов, циклотетрасилсесквиоксана и полифункционального полидиметилсилоксана). Из-за наличия сульфидной группы существенно увеличивается время гидросилилирования и требуется более высокая загрузка катализатора. Разработанный метод последовательной модификации полифункциональных

кремнийорганических соединений, содержащих винильные и гидридные группы, позволяет селективно вводить полярные (спирты, ПЭГи), неполярные (Ar, Alk, перфтор-Alk) и функциональные (алкоксисилильный) фрагменты в структуру субстрата.

4. Показано, что полученные в результате реакций гидротииолирования–гидросилилирования модифицированные полисилоксаны обладают аналогичными типичному полидиметилсилоксану термическими характеристиками (температуры начала разложения, температуры стеклования). При этом способность полимеров к кристаллизации подавляется.

5. Установлено, что синтезированные предорганизованные кремнийсодержащие циклические соединения понижают поверхностное натяжение эффективнее непредорганизованных соединений аналогичного строения. Поверхностное давление и площадь начала конформационного перехода звездообразных полимеров на основе тетрацикლოსилесквioxана зависят от стереорегулярности ядра.

Практическая значимость. В ходе проведения диссертационного исследования был синтезирован силесквioxановый алкокси-функциональный цикл с алкильными фрагментами. Полученное на его основе конверсионное покрытие показало антикоррозионные свойства, значительно превосходящие свойства покрытий, полученных на основе непредорганизованных аналогов. При исследовании гидросилилирования серосодержащих силанов был получен новый платиновый комплекс, который может быть использован для высокотемпературной вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования.

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 работе предложен интересный синтетический подход для получения кремнийорганических соединений, основанный на последовательном проведении реакций радикального гидротииолирования и каталитического гидросилилирования. При этом, как справедливо отмечает диссертант, для повышения скорости реакции необходимы избыток тиола, а также тщательная очистка после гидротииолирования, поскольку возможно отравление платинового катализатора, используемого при гидросилилировании, соединениями серы. Возникает вопрос, почему не апробировали радикальное гидросилилирование, которое может протекать в условиях, близких радикальному гидротииолированию, тогда бы не было таких проблем с очисткой?
2. Автор неоднократно анализирует и сравнивает скорости реакций гидротииолирования с разными субстратами в различных условиях. Например, «...скорость реакции в случае термического инициирования значительно выше, поэтому его использование для реакций с неактивными тиолами более предпочтительно» (стр. 48), «Использование фотосенсибилизатора (бензофенона) позволяет увеличить скорость реакции и выход целевого продукта...», «Сниженная, по сравнению с дисилоксаном, скорость реакции может являться следствием

стерических затруднений при образовании три- и тетразамещённых аддуктов», «для повышения скорости реакции желателен избыток тиола (5–200% в зависимости от активности реагента)» (стр. 49), а также на стр. 59, 62. При этом отсутствуют какие-либо кинетические данные. Целесообразным было определить скорости реакций в различных условиях с учетом зависимости конверсии прореагировавших групп со временем и сравнивать численные параметры.

3. На стр. 51 указано, что при увеличении загрузки фотосенсибилизаторов наблюдалось гелеобразование при гидротитровании полимера 25. С чем это связано (по какому возможному механизму протекает сшивка полимерных цепей?), растворялся ли образец после загеливания при комнатной температуре или кипячении в толуоле?
4. На стр. 46, 47, 50, 51 и 62 отмечается, что «структура и чистота полученных соединений подтверждена комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскопией и масс-спектрометрией». Автор анализирует ^1H ЯМР-спектры в диссертации, однако, ИК-спектры приводит только в приложении (для соединений 26 и 54) без каких-либо комментариев. В экспериментальной части отсутствует соотнесение полос ИК, а также сигналов ^{13}C , ^{29}Si ЯМР. В диссертации следовало проанализировать данные, полученные всеми используемыми методами.
5. На стр. 59 описывается вулканизация винил- и гидрид-содержащих полисилоксанов в присутствии катализатора (соединение 35), полученного при взаимодействии катализатора Карстедта с фенилтиолом. Указано, что «при нагреве до 150 °С, через 30 минут наблюдается образование геля. Анализ гель-фракции показал значение более 90%». Как анализировали полученный вулканизат, каким методом определяли гель-фракцию? С учетом природы полученного продукта, информативным было бы использовать методом набухания, с помощью которого можно также оценить содержание золь-фракции и степень сшивки. Однако информация о методе в диссертации отсутствует.
6. В главе 3.3.1 на стр. 73 автор анализирует синтезированный органорастворимый ПАВ на основе терациклосилесквиоксана с перфторированными фрагментами и спиртовыми группами методом тензиометрии вращающейся капли. Сравнение приведено с типичным ПДМС. По мнению оппонента, более информативным было бы сравнение с аналогичными ПАВ, в идеале привести численные значения. Важную информацию могло бы дать, например, определение ККМ (критической концентрации мицеллообразования) и сравнение этого параметра с известными данными для похожих ПАВ.
7. В экспериментальной части на стр. 96 указано, что «синтез и описание фенилборонового модификатора приведено в работе [202]». Следовало привести собственные данные и сравнить их с литературными.

Указанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы, а больше имеют дискуссионный характер. Диссертация оставляет очень хорошее впечатление, синтезировано и проанализировано большое количество кремнийорганических соединений, текст изложен логично, хорошо оформлен. 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 (уровня Q1 и 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, 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».

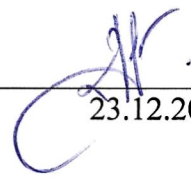
Диссертационная работа Крижановского Ильи Николаевича «Метод последовательного гидротиилирования и гидросилилирования – универсальный инструмент синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений и полимеров различной архитектуры» полностью соответствует критериям, установленным пп. 9–14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Крижановский Илья Николаевич, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования


«Санкт-Петербургский государственный университет»,
Доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения)

Исламова Регина Маратовна


23.12.2024

199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Тел.: +7(812)3241270 доб. 5867, e-mail: r.islamova@spbu.ru

Подпись Исламовой Р.М. удостоверяю

И.о. начальника
отдела кадров №3
И.И. Константинова

Конст
23.12.2024

Дата

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.htm>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей