



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454

тел.: (499) 600 80 80, факс: (495) 434 92 87

e-mail: mirea@mirea.ru, http://www.mirea.ru

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор ФГБОУ ВО

«МИРЭА – Российский
технологический университет»

д.х.н., проф. Прокопов Н.И.



«17» декабря 2024 г.

17.12.2024 № 117-1747/67

на № _____ от _____

Отзыв ведущей организации

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» на диссертационную работу **Крижановского Ильи Николаевича** «**Метод последовательного гидротиилирования и гидросилилирования – универсальный инструмент синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений и полимеров различной архитектуры**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Химия кремнийорганических соединений является одним из динамично развивающихся направлений полимерной химии. Нельзя найти практически ни одной области, развитие которой было бы возможно без применения силиконов, так как они обладают большим разнообразием структурных форм макромолекул, и, как следствие, набором уникальных свойств. Существуют десятки тысяч коммерческих кремнийорганических продуктов, от инертных полимеров с широкими диапазонами рабочих температур до полифункциональных соединений, свойства которых прогнозируются на стадии синтеза и зависят от архитектуры и типа функциональных групп.

Для синтеза последних необходим поиск и разработка новых методов модификации и синтеза полифункциональных кремнийорганических

соединений. Основные требования к реакциям, лежащим в основе таких методов – это безотходность, атом-экономичность, высокая селективность и конверсия, а также масштабируемость. Реакции радикального гидротииолирования и каталитического гидросилилирования, лежащие в основе предложенного в данной работе подхода, полностью удовлетворяют этим требованиям. Это делает разработку метода получения полифункциональных соединений, основанного на данных реакциях, **актуальной** задачей.

Структура диссертационной работы и ее содержание. Диссертационная работа общим объемом 160 страниц состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 15 таблиц, 72 рисунка и приложение. Список литературы включает 221 наименование.

Во **Введении** автором сформулированы актуальность работы, степень разработанности темы исследования, цели и задачи работы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, личный вклад автора и сведения об апробации работы.

В первой главе литературного обзора автор подробно рассматривает работы, посвященные синтезу и исследованиям структура-свойства полифункциональных кремнийорганических соединений различной архитектуры. Во второй главе обсуждаются различные аспекты реакций, используемых в рамках разрабатываемого подхода, а также обсуждаются уже существующие аналогичные методики.

Обсуждение результатов состоит из трех больших подразделов. Первый посвящен синтезу соединений различной архитектуры, содержащих серу и Si-H группу по реакции радикального гидротииолирования. Во втором исследовано гидросилилирование полученных кремнийорганических соединений. В третьем разделе исследованы свойства наиболее интересных производных стереорегулярного силсесквиоксана.

Следует отметить систематический подход автора к проведению

диссертационного исследования. Обе реакции проводили последовательно на соединениях с постепенно усложняющейся архитектурой с применением реагентов различной природы. Подробное изучение процесса гидросилилирования силанов с различной длиной углеводородного спейсера между атомами кремния и серы позволило получить ряд активности силанов и уточнить границы применимости подхода.

Автором был **разработан** эффективный метод синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений с различной архитектурой, который заключается в последовательном проведении реакций гидротиилирования и гидросилилирования, подобраны методики синтеза и очистки 60-ти новых соединений. Последние были описаны комплексом методов анализа (ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , масс-спектрометрия MALDI и высокого разрешения, а также гель-проникающая хроматография). Соединения были получены на основе силанов, дисилоксанов, циклотетрасилсесквиоксанов и полифункциональных ПДМС. Для демонстрации возможностей метода был получен стереорегулярный алкокси-функциональный звездообразный полимер, сравнение которого с изомеризованным аналогом и отдельным монофункциональным линейным ПДМС позволило проследить влияние строения на поведение монослоя в ванне Ленгмюра. Аналогичное исследование было проведено для демонстрации влияния строения цикла с перфторированными и спиртовыми заместителями на поверхностную активность. В ещё одном примере применения метода был получен циклический антикоррозионный агент, конверсионное покрытие на основе которого показало значительное превосходство его защитной способности по сравнению с полученными из непердорганизованных аналогов (510 против 132 часов в камере соляного тумана при равной массовой концентрации).

В *экспериментальной части* приведена информация о реагентах и методиках синтеза всех прекурсоров и продуктов реакций, а также об использованных в работе методах исследования свойств соединений.

Выводы работы достаточно обширны и содержат информацию об

основных достижениях диссертационного исследования.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение:

- **Разработан** универсальный метод синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений различной архитектуры;
- **Продемонстрирована** зависимость реакционной способности серосодержащих органосиланов в реакции гидросилилирования от длины углеводородного спейсера между атомами кремния и серы. С наименее активным силаном был получен платиновый комплекс, который оказался пригоден для высокотемпературного (150°C) гидросилилирования смеси винил- и гидридсодержащих полидиметилсилоксанов.
- **Получено 60 новых** кремнийорганических соединений – функциональных силанов, дисилоксанов, циклосилсесквиоксанов и полидиметилсилоксанов. Несмотря на то, что сульфидная группа снижает активность платинового катализатора на стадии гидросилилирования – были достигнуты высокие выходы и селективности по целевым продуктам обеих реакций. Используемые реакции позволяют вводить различные (полярные, неполярные и даже функциональные) фрагменты в структуру субстратов с сохранением их исходной архитектуры.
- Синтезированные в работе модифицированные полимеры имеют характерные для линейных ПДМС температуры стеклования ($-117 \div -129^{\circ}\text{C}$), а также обладают значительной термической ($290-392^{\circ}\text{C}$) и термоокислительной ($281-413^{\circ}\text{C}$) стабильностью.
- В рамках работы также был проведен анализ свойств соединений с одинаковыми фрагментами, но различной архитектурой. Методология этих исследований заключалась в сравнении структурированных стереорегулярных циклических соединений с исходными и изомеризованными аналогами. В результате **было показано** положительное влияние структурирования фрагментов молекул на поверхностную

активность, стабильность ленмюровского монослоя и антикоррозионные свойства конверсионных покрытий.

Достоверность результатов диссертации не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных экспериментальных методов исследования, физико-химическими методами анализа, апробацией результатов на конференциях и публикацией в высокорейтинговых научных журналах. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах и 11 тезисах докладов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Выводы из диссертационной работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация **соответствует** паспорту специальности 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения в 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».

По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Представление сравнительных данных поверхностной активности, определённой методом тензиометрии вращающейся капли, недостаточно наглядно, следует изменить шкалу абсцисс на концентрацию, выраженную в массовых процентах, что значительно упростит восприятие представленных результатов;
2. Следует более подробно описать в начале работы, какой именно выход подразумевается на приведённых схемах реакций;

3. Недостаточно проработана актуальность работы. В докладе следует больше внимания уделить введению, возможно, дополнительно раскрыть в нём предполагаемые преимущества разрабатываемого подхода;

4. В тексте диссертации и автореферата часто встречается термин «непредорганизованный». Данный термин не является общепринятым, его следует либо заменить более общепринятыми синонимами, либо более подробно прописать, что под ним подразумевается.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют высоких достоинств представленной работы. Они актуальны как с научной, так и с прикладной точки зрения. Эти замечания не влияют на весьма высокую положительную оценку диссертации. Результаты, полученные в диссертации, достоверны и подтверждены современными физико-химическими исследованиями. Они имеют фундаментальное значение для химии полимеров.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть полезны для специалистов, работающих в области химии высокомолекулярных соединений: 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» и др.

Заключение по диссертационной работе

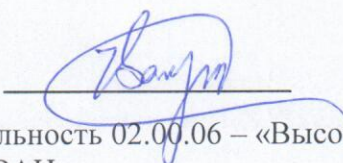
Диссертационная работа Крижановского Ильи Николаевича «Метод последовательного гидротииолирования и гидросилилирования – универсальный инструмент синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений и полимеров различной архитектуры» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований содержится **решение научной задачи** по разработке простого и эффективного метода синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений, **установлены**

ограничения предложенного метода и **показано** влияние структурной организации фрагментов функциональных циклосилсесквиоксанов на их свойства, что имеет существенное значение для химии высокомолекулярных кремнийорганических соединений.

По своему содержанию диссертационная работа **соответствует** направлению исследования специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (п. 2, 6, 7, 9) и полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в п.п. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 355), а ее автор, Крижановский Илья Николаевич, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Доклад Крижановского Ильи Николаевича был заслушан и обсужден на заседании кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева 15 ноября 2024 г. (протокол № 4 от 15 ноября 2024 г.).

Чвалун Сергей Николаевич



12.12.2024 г.

Доктор химических наук (специальность 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»), профессор, Член-корреспондент РАН

Контактные данные: chvalun@mirea.ru, +7 (499) 600-80-80 доб. 31262

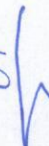
Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Должность: заведующий кафедрой Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени Медведева С.С.

Сайт организации и электронная почта организации: <https://www.mirea.ru>, mirea@mirea.ru

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78

Подпись Чвалуна С.Н. заверяю:
Первый проректор

17.12.2024. 



Прокопов Н.И.

Чвалун Сергей Николаевич
8(499)600-80-80 доб. 31262
chvalun@mirea.ru
вн. № 0000-0000033416