

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 28 января 2025 г. № 1

О присуждении Крижановскому Илье Николаевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Метод последовательного гидротииолирования и гидросилилирования – универсальный инструмент синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений и полимеров различной архитектуры» по специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения **принята к защите** 12 ноября 2024 г. (протокол № 18) 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.

Крижановский Илья Николаевич, 30 августа 1996 года рождения, окончил в 2020 г. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология.

В период подготовки и выполнения работы Крижановский И.Н. обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН с 2020 по 2024 год, в настоящее время работает в лаборатории кремнийорганических соединений в должности младшего научного сотрудника.

**Диссертационная работа** «Метод последовательного гидротииолирования и гидросилилирования – универсальный инструмент синтеза полифункциональных

кремнийорганических соединений и полимеров различной архитектуры» **выполнена** Крижановским Ильей Николаевичем в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН).

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН Темников Максим Николаевич.

**Официальные оппоненты:**

**Борщев Олег Валентинович** – доктор химических наук, заведующий лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН;

**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, д.х.н., проф. Н.И. Прокоповым, (заключение составлено заведующим кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, д.х.н., чл.-корр. РАН Чвалуном С.Н.) указала, что диссертационная работа Крижановского И.Н. представляет собой **завершенную научно-квалификационную работу** и имеет **существенное значение** для химии высокомолекулярных 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 востребованностью полифункциональных кремнийорганических соединений в различных отраслях. 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.

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, Крижановский Илья Николаевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Результаты работы Крижановского И.Н., содержащие данные о новом подходе к синтезу полифункциональных кремнийорганических соединений различной архитектуры и исследовании свойств некоторых из полученных соединений, рекомендованы к ознакомлению и использованию 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», АО «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» и др.

Соискатель имеет 39 опубликованных работ, из них 11 статей и 28 тезисов докладов, в том числе по теме диссертации опубликовано 15 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи.

Работы по теме диссертации включают 3 статьи в журналах первого квартиля и 1 статью в журнале второго квартиля. Диссертационное исследование представлено в 11 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) Anisimov A.A., Temnikov M.N., Krizhanovskiy I.N., Timoshina E.I., Milenin S.A., Peregudov A.S., Dolgushin F.M., Muzafarov A.M. A thiol-ene click reaction with preservation of the Si-H bond: a new approach for the synthesis of functional organosilicon compounds // New J. Chem. – 2021. – Vol. 45. – P. 5764.
- 2) Krizhanovskiy I.N., Temnikov M.N., Kononevich Y.N., Anisimov A.A., Drozdov F.V., Muzafarov A.M. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – P. 3079.
- 3) Krizhanovskiy I.N., Temnikov M.N., Drozdov F.V., Peregudov A.S., Anisimov A.A. Sequential hydrothiolation-hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures // React. Chem. Eng. – 2023. – Vol. 8. – P. 1005.
- 4) Krizhanovskiy I.N., Frank I.V., Shkinev P.D., Malakhova Y.N., Temnikov M.N., Anisimov A.A., Khanin D.A. Janus star-shaped siloxane polymers with oriented alkoxy functional groups. Synthesis and properties // Journal of Organometallic Chemistry. – 2024. – Vol. 1022. – P. 123374.

### **На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:**

- 1) От Городова В.В., к.х.н., н.с. ФГБУН Института синтетических полимерных материалов РАН. Отзыв содержит три замечания, а именно:
  - a. В тексте присутствуют опечатки и грамматические ошибки
  - b. На рисунке 2 в структуре соединения 16 допущена ошибка, отсутствует - H
  - c. В синтезе звездообразного полимера, при проведении реакции тиолирования использовано триметокси- производное, склонное к гидролизу и сильно усложняющее очистку и выделение продуктов. Для демонстрации разработанного автором подхода получения

звездообразных полимеров стоило бы использовать простое нефункциональное производное или более подробно обосновать выбор именно такого сложного производного в рамках данной работы.

2) От Черниковой Е.В., д.х.н., профессора кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Отзыв содержит три замечания, а именно:

- а. Термин «предорганизация» используется обычно в супрамолекулярной химии. Мне не понятно, какой смысл вкладывает автор в этот термин в данной работе и что подразумевается под макроциклами с «предорганизованными в пространстве фрагментами»?
- б. Некорректно называть полимерами соединения со средними молекулярными массами порядка десяти тысяч. Их скорее следует отнести к олигомерам.
- с. При описании свойств олигомеров наблюдается небрежность. Например, в табл. 3 нет расшифровки  $T_{\text{хк}}$ ,  $\Delta H_{\text{хк}}$ ; при обсуждении деструкции не указано, до каких температур исследовали термодеструкцию, и не обсуждаются причины появления остатка (20 – 47%) в ходе окислительной деструкции. Понять, что изображено на рис.11 (II и III) вообще невозможно. На рис.11-II приведены кривые ДСК образца 21 в режиме нагрев – охлаждение – нагрев. Зачем даны все три цикла, почему указан образец 21, хотя в тексте обсуждаются образцы 52 и 53, неясно. Что отложено по осям на рис.11-III неясно. Из общих соображений это должна быть зависимость межфазного натяжения от концентрации полимера. Вероятно, IFT – это межфазное натяжение, а что означает  $1/C_w$  понять нельзя.

3) От Гервальда А.Ю., к.х.н., доцента кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, «МИРЭА – Российский

технологический университет». Отзыв содержит два замечания, а именно:

- a. В таблице 1 в столбцах с расчётной и определённой методом MALDI-масс-спектрометрии молекулярными массами автор использует разное количество цифр после запятой.
  - b. Следовало бы добавить не только селективности и конверсии (особенно по полимерным продуктам), но и выходы после выделения.
- 4) От Алентьева Д.А., к.х.н., с.н.с. ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Отзыв содержит два замечания, а именно:

- a. Во введении написано, что в работе разработан катализатор высокотемпературной вулканизации силоксанов по реакции гидросилилирования. Однако в описании результатов об этом не сказано.
- b. Из содержания автореферата неясно, как было доказано, что в случае соединений 18-24 гидротиирование протекает по всем четырём двойным связям. Может ли в продукте присутствовать примесь с остаточными двойными связями, неотделимая методом препаративной ГПХ?

В отзывах на автореферат указывается, что тема диссертационной работы является актуальной и направлена на разработку нового, простого и эффективного метода синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений, а также исследование их свойств. Диссертационная работа Крижановского И.Н. обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** тем, что д.х.н. Борщев О.В. – специалист по синтезу и исследованию новых элементоорганических полимеров; 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 направленного синтеза кремнийорганических соединений различной архитектуры путем последовательного применения реакций гидротиилирования и гидросилилирования, который позволяет получать сложные полифункциональные объекты с высокими выходами;

впервые **показано** отсутствие побочных реакций по Si-H группе при проведении реакции радикального гидротиилирования в мягких условиях.

**Теоретическая значимость исследования** заключается в том, что:

**установлены** зависимость реакционной способности серосодержащих кремнийорганических соединений в реакции гидросилилирования от их строения, эффект хелатирования платины гидридсодержащими силанами, содержащими серу при  $\beta$ -атоме углерода от кремния. **Исследован** вклад стереорегулярного силсесквиоксанового цикла, ориентирующего боковые группы, в поверхностную активность, термические и антикоррозионные свойства полученных соединений.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики** заключается в демонстрации применения метода последовательного гидротиилирования и гидросилилирования для синтеза высокоэффективных прекурсоров конверсионных антикоррозионных покрытий, органорастворимых неионных ПАВ, силосанов с распределёнными по цепи функциональными группами, прекурсоров для получения функциональных материалов и покрытий.

**Оценка достоверности** результатов исследования выявила, что результаты получены с помощью надёжных экспериментальных методов. Структура синтезированных соединений подтверждена методами ЯМР-спектроскопии (на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{29}\text{Si}$ ), ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, гельпроникающей хроматографии и масс-спектрометрии. Свойства полимеров

изучены методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, для звездообразного полимера также получены данные о поведении монослоя в ванне Ленгмюра. Оценка практического применения проводилась посредством исследования антикоррозионных свойств конверсионного покрытия, полученного на основе цикла с алкильными и триэтоксисилильными заместителями, в камере соляного тумана и методом импедансной спектроскопии.

**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) Пробовали ли Вы вводить в реакцию комплексообразования с силаном 2 другие переходные металлы, которые также используют для гидросилилирования, например, палладий или родий?
- 2) Известно, что гидросилилирование, как и гидротиилирование может запускаться по радикальному механизму. Запускается ли гидросилилирование в вашем случае в качестве побочной реакции на стадии гидротиилирования?
- 3) С чем связано повышение коррозионной стойкости конверсионного покрытия на основе стереорегулярного циклосилсесквиоксана? Хотелось бы увидеть какие-то морфологические исследования этих слоёв.
- 4) Сульфидная группа имеет предел термоокислительной устойчивости на воздухе, в то время как сульфоновая группа – значительно более устойчивая. Сульфидные группы можно превратить в сульфоновые окислением. Возможно ли превращение сульфидных групп в сульфоновые в составе Ваших продуктов?
- 5) Вы показали, что платина связывается 2-фенилтиоэтилдиметилсиланом в устойчивый пятичленный комплекс, при этом аналогичный шестичленный



комплекс (на основе 2-фенилтиопропилдиметилсилана) оказывается менее устойчивым. Как правило, в органической химии именно шестичленные хелатные комплексы являются более устойчивыми. С чем Вы связываете данное расхождение?

- б) В ваших оптимальных условиях гидросилилирования полимерных субстратов реакция протекает от трёх до семи дней. Это очень неудобно для масштабирования процессов. Как Вы планируете интенсифицировать данную реакцию?

**Соискатель Крижановский И.Н. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привёл собственную аргументацию:**

- 1) Нашей целью было создание метода, пригодного для использования в любой лаборатории, поэтому мы сконцентрировались на исследовании реакционной способности наших соединений в присутствии наиболее доступного платинового катализатора (катализатора Карстеда). Задачи использовать разные каталитически активные в реакции гидросилилирования металлы перед нами не стояло. Тем не менее, мы исследовали разные платиновые катализаторы, и все они показывают аналогичное снижение реакционной способности в присутствии 2-фенилтиоэтилдиметилсилана.
- 2) С прохождением реакции гидросилилирования связано образование высокомолекулярных побочных продуктов в процессе гидротиилирования цикла и желирование реакционной массы в процессе гидротиилирования полимеров в присутствии фотосенсибилизаторов. Именно по этой причине на слайдах с гидротиилированием мной был сделан акцент на условиях реакции, в которых достигался максимальных выход продуктов гидротиилирования – в них Si-H-группа не затрагивается.
- 3) Детальных исследований морфологии конверсионных покрытий, полученных в нашей работе, на данный момент проведено не было. Принимая во внимание толщину слоя, это должно быть связано не столько с ориентацией фрагментов циклосилсесквиоксана с алкильными и триэтоксисилильными фрагментами, сколько с более высоким

количеством алкоксигрупп в его составе по сравнению с силаном, содержащим такие же заместители. Тем самым обеспечивается высокая связность антикоррозионного покрытия, которая в свою очередь улучшает его характеристики.

- 4) Перевод сульфидных групп в составе наших соединений в сульфоновые не исследовалось, но в наших дальнейших планах это есть.
- 5) Это связано с различными радиусами атомов элементов и, как следствие, определёнными длинами связей, входящих в цикл. Как правило, шестичленные комплексы более устойчивы, когда циклы образуются из атомов с меньшими радиусами, нежели те, что входят в состав полученных в нашей работе хелатных платиновых комплексов.
- 6) Длительность реакций гидросилилирования полимерных субстратов связана с тем, что мы стремились доводить реакцию до высоких (95%) конверсий при эквимолярном (или близком к эквимолярному) соотношении реагирующих групп. При создании коммерческих продуктов часто используют избыток Si-H-групп или не доводят реакцию до полной их конверсии. Кроме того, при масштабировании процесса следует более внимательно проанализировать влияние температуры на скорость целевой и побочных реакций. Возможно, реакцию можно будет ускорить за счёт повышения температуры, но наиболее оптимальным способом является неполная конверсия. Например, в нашем случае до 90 % конверсии реакция протекает примерно за сутки.

На заседании 28 января 2025 г. диссертационный совет принял решение: за разработку нового метода синтеза полифункциональных кремнийорганических соединений и полимеров различной архитектуры, основанного на последовательном гидротиировании и гидросилилировании, присудить Крижановскому Илье Николаевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования, диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 15 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 22, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного совета 24.1.161.02,  
д.х.н., академик



Музафаров Азиз Мансурович

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



Беломоина Наталия Михайловна

28. 01. 2025 г.