



«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
синтетических полимерных материалов им.
Н.С. Ениколопова Российской академии наук
чл.-корр. РАН, д.х.н.
Пономаренко С.А.
«01» марта 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Диссертационная работа «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС» выполнена в институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров.

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (Протокол № 14 от 07.11.19). В диссертационной работе использованы результаты, полученные при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FFSM-2021-0004, № 075-15-2020-794).

Безлепкина К.А. в 2019 году окончила с отличием Московский технологический университет (МИРЭА) по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» и том же году стала сотрудником ЦКП ИСПМ РАН, а также соискателем.

Научный руководитель:

Миленин Сергей Александрович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), лаборатория синтеза элементоорганических полимеров, старший научный сотрудник.

Диссертационная работа была представлена на заседании Ученого совета (протокол №6 от 01.03.2022 г.)

На заседании присутствовали: чл.-корр. РАН, д.х.н., гл.н.с. Пономаренко С.А., академик РАН, д.х.н., гл.н.с. Музафаров А.М., к.х.н., с.н.с. Калинина А.А., вед.н.с., д.х.н. Агина Е.В., д.х.н., с.н.с. Борщев О.В., к.х.н., вед.н.с. Лупоносов Ю.Н., д.х.н., гл.н.с. Кузнецов А.А., д.х.н., гл.н.с. Зезин А.А., чл.-корр. РАН, д.х.н., гл.н.с. Чвалун С.Н., д.х.н., гл.н.с.

Шевченко В.Г., д.х.н., гл.н.с. Зеленецкий А.Н., к.х.н., ученый секретарь Гетманова Е.В., к.х.н., н.с. Труль А.А., м.н.с. Талалаева Е.В., с.н.с. Демченко Н.В., к.х.н., с.н.с. Василенко Н.Г., к.х.н., с.н.с. Казакова В.В., к.х.н., с.н.с. Горбачевич О.Б., к.х.н., с.н.с. Игнатьева Г.М., м.н.с. Катаржнова Е.Ю., к.х.н., н.с. Скоротецкий М.С., к.х.н., с.н.с. Миленин С.А., к.х.н., с.н.с. Дроздов Ф.В., к.х.н., н.с. Тарасенков А.Н., м.н.с. Ардабьевская С.Н.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

Д.х.н., гл.н.с. Зеленецкий А.Н.: Насколько актуальна клик-химия сейчас? На всех слайдах вы упоминаете конверсию – по какому из реагентов? С какими выходами получены продукты?

Д.х.н., с.н.с. Борщев О.В.: При проведении модельных реакций при комнатной температуре почему были выбраны точки именно 3 часа и 24 часа? Не пробовали ли исследовать этот момент более подробно и строить график зависимости конверсии от времени и есть ли это в планах?

К.х.н., вед.н.с. Лупоносков Ю.Н.: Как вы выделяли продукт и как избавлялись от остаточного CuBr ? В чем экономическая выгода вашей работы по сравнению, например, с гидросилилированием? Были ли исследованы свойства ваших соединений?

Академик РАН, д.х.н., гл.н.с. Музафаров А.М.: Есть ли перспективы по практическому применению соединений?

В обсуждении приняли участие:

К.х.н., с.н.с. Миленин С.А.: Ксения Александровна принимала полное личное участие в подборе условий проведения химических реакции, синтезе всех полученных соединений, анализе и подтверждении их строения. Также Ксения Александровна принимала личное участие в подготовке публикаций, в том числе написании обзора, по теме диссертации.

Достоверность полученных Ксенией результатов подтверждается полной характеристикой всех полученных в работе соединений современными физико-химическими методами анализа, а также наличием публикаций в реферируемых журналах, прошедших строгое рецензирование.

Новизна всех полученных в диссертации результатов не вызывает сомнений, что подтверждается проведенным автором серьезным анализом мировой литературы, а практическая значимость подтверждается получением близких аналогов соединений, уже используемых на практике, при этом разработаны оригинальные способы их получения.

Научные работы соискателя Ксении Александровны, несомненно, имеют высокую ценность и предлагают новые, оригинальные возможности для развития химии силоксановых полимеров.

Диссертационная работа соответствует всем требованиям, и научной специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)».

Полнота изложения материалов диссертации отражена в опубликованных работах.

Д.х.н., академик РАН Музафаров А.М.: ПДМС хеликового строения имеют важное значение как в промышленности, так и в академических исследованиях. Кроме того, растущий выбор функциональных окончаний как в моно и телехеликах, так и в полифункциональных линейных матрицах с регулируемой частотой распределения функциональных групп, так же как и качество этих функциональностей, позволяющих проводить формирование целевых структур на основе атомэкономных процессов присоединения, свидетельствует о качественном скачке в дизайне силиконовых структур сложной архитектуры. В свою очередь, уникальные свойства материалов на основе таких полимеров являются действенным стимулом дальнейшего развития старых хорошо проверенных методов синтеза полимеров, к которым, несомненно, относятся реакции с раскрытием цикла и уравнивания. Работа практически готова, есть небольшие замечания, которые к защите следует поправить. Стоит доработать аспекты практического применения и обратить на это внимание в докладе.

По итогам заседания Ученого совета принято следующее заключение:

Диссертационная работа является исследованием, в котором по механизму как катионной, так и анионной каталитической перегруппировки впервые были получены и охарактеризованы 3-азидопропилфункциональные ПДМС телехелики в диапазоне молекулярных масс от 1000 до 80000 Da, кроме того по механизму катионной каталитической перегруппировки были получены ПДМС с боковыми азидопропильными функциональными группами, а также ПДМС, содержащие одновременно концевые азидопропильные группы и боковые гидросилильные или концевые гидридсилильные и боковые азидопропильные функциональные группы в диапазоне от 1500 до 83000 Da. Полученный ряд ПДМС использовали для проведения реакции азид-алкинового циклоприсоединения с пропаргиловой кислотой, в присутствии катализатора иодида меди и триэтиламина в растворе диоксана. Впоследствии полученный ряд ПДМС использовали в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения без использования аминов и растворителя или с использованием зеленого растворителя этилацетата в отдельных случаях с широким рядом этинильных функциональных субстратов.

Личный вклад автора: Автор выполнил синтез и выделение всего ряда промежуточных соединений, мономерных соединений и конечных полимеров. Кроме того, автор осуществлял анализы ГПХ, принимал участие в характеристике соединений методами ^1H , ^{29}Si и ^{13}C ЯМР спектроскопии, интерпретации полученных данных.

Научная новизна диссертационной работы выражается в следующих результатах:

1. Впервые по механизму как катионной, так и анионной каталитической перегруппировки был получен ряд ПДМС, содержащих азидопропильные функциональные группы на обоих концах полимерной цепи (телехелики) в диапазоне молекулярных масс от 1500 до 64000 Da.
2. Впервые по механизму катионной каталитической перегруппировки был получен ряд ПДМС нерегулярной структуры, содержащих различные доли (5-50%) азидопропильных функциональных групп в основной полимерной цепи.
3. По механизму каталитической перегруппировки были впервые получены мультифункциональные ПДМС, содержащие одновременно азидопропильные концевые и распределенные по силоксановой цепи гидридсилильные группы, а также ПДМС, содержащие гидридсилильные концевые и распределенные по силоксановой цепи азидопропильные группы.
4. Полученные азидофункциональные ПДМС впервые были модифицированы различными органическими фрагментами, в том числе функциональными, по механизму катализируемого медью азид-алкинового циклоприсоединения без использования аминов и растворителей или в присутствии «зеленого» растворителя этилацетата.

Теоретическая и практическая значимость работы:

В работе продемонстрирована возможность введения азидных функциональностей в структуру ПДМС по механизму катионного и анионного раскрытия силоксанового цикла и каталитической перегруппировки, который в приложении к функциональным линейным олигомерам активно развивается и остается основным методом для получения ПДМС олигомеров и полимеров с широким спектром функциональных окончаний.

В ходе работы был предложен и осуществлен подход для проведения реакции азид-алкинового циклоприсоединения полученных силоксанов и полисилоксанов с широким набором соответствующих органических молекул. Стоит особо отметить, что реакции проводили при относительно низкой концентрации катализатора (5 mol%), без использования аминов. Во всех случаях была достигнута полная конверсия за небольшие промежутки времени.

В результате был разработан подход к получению функциональных силоксанов в мягких условиях, без использования растворителей, что продемонстрировано созданием библиотеки кремнийорганических олигомеров различного строения и разнообразными функциональными фрагментами и группами.

Основные результаты диссертации были представлены на 6 всероссийских и международных конференциях различного уровня в виде стендовых докладов: XIV Andrianov

Conference "Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications" (June 3-6, 2018, Moscow, Russia); International conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers" (18–22 November, 2019, Moscow, Russia); 8th International Bakeev Conference "Macromolecular Nanoobjects and Polymer Nanocomposites" (December 21-22, 2020, Moscow), Russia; 19th International Symposium on Silicon Chemistry (online-format, July 5-7, 2021), XVII МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (П. Эльбрус, 05–10 июля 2021 года, русский язык), ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ ДЛЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «БЕСХЛОРИНАЯ ХИМИЯ СИЛИКОНОВ» (01-03 декабря 2021 г., Москва, русский + английский язык), 3rd European Young Chemists' Meeting (EYChem2022) (online from 19 – 21 January 2022).

По материалам диссертации опубликована 1 статья в реферируемом журнале, которые индексируются в базе данных Web of Science, на рецензии находятся 2 статьи для публикации, в реферируемом журнале, которые индексируются в базе данных Web of Science. При подготовке статей Безлепкина К.А. участвовала в постановке задач, проведении экспериментальных работ, анализе полученных результатов и написании научных публикаций.

По итогам заседания Ученого совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Безлепкиной К.А. «Высокомолекулярные соединения (химические науки)» на тему «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС» к защите на диссертационном совете Д 24.1.116.01 при ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 "Высокомолекулярные соединения (химические науки)".

Председатель Ученого совета ИСПМ РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н.

Пономаренко С.А.

Ученый секретарь ИСПМ РАН,
к.х.н.

Гетманова Е.В.