

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА  
Заседания диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)  
На базе ФГБУН Института синтетических полимерных материалов  
им. Н.С.Ениколопова  
Российской академии наук

от 22 сентября 2022 года № 12

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ – д.х.н., член-корр. РАН, А.Н.Озерин  
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.х.н. О.В. Борщев

ПОВЕСТКА ДНЯ

1. Прием к защите диссертации Т.И. Колесникова на тему: «Новые реакционные олигоимиды с пропаргильными группами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

2. Прием к защите диссертации К.А. Безлепкиной на тему: «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

На основании явочного листа на заседании присутствует 14 членов диссовета из 18.

Озерин А.Н.	д.х.н., чл-корр. РАН	02.00.06
Борщев О.В.	д.х.н.	1.4.7
Акопова Т.А.	д.х.н.	02.00.06
Агина Е.В.	д.х.н.	02.00.06
Евтушенко Ю.М.	д.х.н.	02.00.06
Зезин А.А.	д.х.н.	02.00.06
Зеленецкий А.А.	д.х.н.	02.00.06
Кузнецов А.А.	д.х.н.	02.00.06
Пономаренко С.А.	д.х.н., чл-корр РАН	02.00.06
Серенко О.А.	д.х.н.	02.00.06
Сергеев В.Г.	д.х.н.	02.00.06
Чвалун С.Н.	д.х.н.	02.00.06
Шевченко В.Г.	д.х.н.	02.00.06
Музафаров А.М.	д.х.н., академик РАН	02.00.06

Необходимый кворум есть.

Экспертная комиссия в составе д.х.н., профессора Зеленецкого Александра Николаевича, д.х.н., профессора Кузнецова Александра Алексеевича, д.х.н. Агиной Елены Валериевны, утвержденная решением Диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) №11 от 8 сентября 2022 г., ознакомилась с диссертацией Безлепкиной Ксении

Александровны на тему «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС».

По результатам рассмотрения диссертации «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Безлепкиной Ксении Александровны посвящена разработке новых эффективных методов синтеза полиорганосилоксанов (ПОС), содержащих азидопропильные функциональные группы при атоме кремния. ПОС такого типа могут быть получены из циклических олигосилоксанов и олигосилоксана, содержащего азидопропильную группу, с использованием традиционных катализаторов как катионного, так и анионного типов. Показано, что при использовании катионных катализаторов ПОС можно варьировать молекулярную массу ПОС в широком диапазоне (от 1500 до 64000 Да), тогда как при использовании анионных появляется возможность удаления катализатора после окончания синтеза путем нагревания реакционной смеси. Катионный вариант для получения ПДМС олигомеров является универсальным и позволяет получать телехелики и ПДМС олигомеры с распределенными по цепи (5-50 мол.%) метилазидопропилсилильными группировками, а также предоставляет возможность сочетания концевых и распределенных гидридосилильных и азидопропилсилильных группировок в составе олигомеров. Такая возможность существенно расширяет сферу применения подобных реакционноспособных олигомеров. Проведен скрининг каталитических систем для клик-реакции модификации азидофункциональных ПДМС олигомеров; в ходе которого был выбран наиболее перспективный катализатор. Путем функционализации концевых азидопропил- и азидопропил(гидридо)силильных ПДМС олигомеров получен представительный ряд функциональных ПДМС с различным сочетанием карбоксильных, эпоксидных, аминных, гидроксильных и других функциональных групп. Кроме того, комбинация азидо- и алкиновых функциональных групп в полидиметилсилоксановых олигомерах открывает практически неограниченные возможности в области создания новых макромолекул, которые можно собрать из кремнийорганических и органических реакционных олигомеров.

**Актуальность темы.** Силоксановые телехелики с различным органическим обрамлением являются исходными реагентами для направленного молекулярного дизайна силоксановых полимеров и материалов различного назначения, производство которых растет с каждым годом. Введение органических заместителей и функциональных групп различной природы в структуру полиорганосилоксанов является определяющей синтетической стадией на пути создания материалов на их основе. При этом для функционализации требуется найти реакции, удовлетворяющие критериям универсальности, экологичности и экономической обоснованности.

В работе Белепкиной К.А. развиваются современные подходы к получению полиорганосилоксанов, содержащих азидопропильные функции при атоме кремния. Реализован метод каталитической перегруппировки продуктов конденсации азидопропилалкоксисиланов для получения азидопропилфункциональных ПДМС-телехеликов, а также сополимеров, содержащих концевые азидопропильные и боковые

гидридсилильные группы, а также метильные или гидридсилильные концевые азидопропильные боковые группы. Продемонстрирована возможность пост-полимеризационной функционализации полученных полимеров по механизму азид-алкинового циклоприсоединения в условиях, отвечающих требованиям «зеленой химии», то есть без использования растворителей и аминов в качестве сокатализаторов.

Таким образом, полимеризация с раскрытием цикла (ПРЦ) для введения азидной функции в структуру ПДМС в сочетании с каталитической реакцией в присутствии ацетилацетоната меди (CuAAЦ) для пост-полимеризационной функционализации полученных азидных ПДМС позволяет получить широкий набор функциональных ПДМС для применения во многих областях.

**Цель работы:** Разработка простого метода введения азидной функциональной группы в структуру полидиметилсилоксана и постполимеризационной функционализации таких полимеров по реакции азид-алкинового циклоприсоединения в экологически обоснованных условиях.

**Научная новизна.** Впервые с использованием как катионной, так и анионной полимеризации с раскрытием цикла был получен ряд ПДМС, содержащих азидопропильные функциональные группы на обоих концах полимерной цепи (телехеликов). Преимущество данного процесса в том, что его можно проводить при относительно низкой температуре. При этом обеспечивается возможность удаления катализатора после окончания синтеза и достигается широкий диапазон молекулярных масс (от 1500 до 64000 Да) целевых продуктов. Впервые по механизму катионной каталитической перегруппировки был получен ряд ПДМС нерегулярной структуры, содержащих от 5 до 50% азидопропильных функциональных групп в основной полимерной цепи в широком диапазоне молекулярных масс (от 2000 до 45000 Da) и с высокими выходами (от 89 до 93%), что говорит об универсальности метода. Еще одним важным преимуществом катионного варианта перегруппировки является возможность зеркальных сочетаний (концевых и распределенных) гидридосилильных и азидопропилсилильных группировок в составе олигомеров, что существенным образом расширяет сферу применения таких многофункциональных реакционноспособных олигомеров. Полученные азидофункциональные ПДМС впервые были модифицированы различными органическими фрагментами, в том числе содержащими функциональные группы по механизмам каталитического и некаталитического вариантов азид-алкинового циклоприсоединения. При этом реакции проводили при относительно низкой концентрации катализатора (5 mol%), без использования соединений аминов в качестве сокатализаторов. Во всех случаях была достигнута полная конверсия за небольшие промежутки времени. В результате был синтезирован представительный ряд новых (более 50 образцов) функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров содержащих карбоксильные, эпоксидные, аминные, гидроксильные и др. функциональные группы в различных сочетаниях, что открывает путь к молекулярному конструированию новых силоксанов и гибридных материалов.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе впервые продемонстрирована возможность введения азидных функциональных групп в структуру ПДМС раскрытия силоксанового цикла по катионному и анионному механизму 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 концевых функциональных групп. Продемонстрирована возможность дальнейшей модификации полученных многофункциональных ПДМС реакциями азид-алкинового циклоприсоединения в каталитическом и некаталитическом варианте с широким набором соответствующих органических молекул. Достоинством подхода является то, что реакции могут быть проведены без использования аминов в качестве сокатализаторов, с полной конверсией и при небольшой длительности синтеза. Таким образом, разработан новый подход к получению функциональных силоксанов в мягких условиях, без использования растворителей. Он реализован в виде синтеза представительного ряда кремнийорганических олигомеров различного строения с разнообразными функциональными фрагментами и группами.

Практическая значимость полученных в диссертации результатов заключается в создании большого ряда новых функциональных кремнийорганических олигомеров, позволяющих перейти к созданию на их основе новых материалов с улучшенным комплексом свойств при отсутствии катализаторов или использования самых дешевых и доступных из них, с количественным уровнем конверсии реакционноспособных групп.

Комиссия отмечает, что диссертация Безлепкиной К.А. выполнена на высоком научном уровне и соответствует специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 2 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Материалы работы также были представлены в виде стендовых докладов на 6 международных и всероссийских конференциях. В публикациях изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Это полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (с изменениями и дополнениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации №426 от 20 марта 2021 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

#### **Заключение.**

В представленном виде диссертация Безлепкиной К.А. соответствует требованиям ВАК и может быть принята к защите Диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова» Российской академии наук (ИСПМ РАН).

#### **Постановили:**

1. Принять к защите диссертационную работу Безлепкиной К.А. на тему: «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.
2. Утвердить в качестве официальных оппонентов:

**Гойхмана Михаила Яковлевича**, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, ФГБУН Института высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), г. Санкт-Петербург;

**Вацадзе Сергея Зурабовича**, доктора химических наук, профессора РАН, заведующего Лабораторией супрамолекулярной химии (№2), ФГБУН «Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук», г. Москва.

3. Утвердить в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва.

4. Назначить срок защиты – 24 ноября 2022 года.

5. Утвердить список рассылки автореферата.

6. Разрешить печать автореферата в количестве 150 экземпляров.

Открытым голосованием решение диссертационного совета принимается единогласно.

Председатель диссертационного  
совета 24.1.116.01 (Д 002 085 01),  
д.х.н., член-корр. РАН

Ученый секретарь, д.х.н.



А.Н. Озерин

О.В. Борщев