

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

Безлепкиной Ксении Александровны

«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)

Диссертационная работа К.А. Безлепкиной «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС» посвящена решению одной из наиболее важных задач современной химии макромолекулярных соединений, а именно – разработке универсальных, экологически чистых и экономически обоснованных методов введения органических заместителей и функциональных групп различной природы в кремнийсодержащие полимеры с целью создания практически значимых материалов на их основе. В диссертации разработаны современные подходы к получению полиорганосилоксанов, содержащих азидопропильные функции при атоме кремния а именно методы полимеризации с раскрытием силоксанового цикла (ПРЦ) или каталитической перегруппировки. В первой части работы рассмотрено получение азидопропилалкоксисиланов и их конденсация с получением исходных соединений для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС. Во второй части работы продемонстрирована возможность постполимеризационной функционализации полученных полимеров по механизму азид-алкинового циклоприсоединения.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, оценки перспектив применения полученных результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 169 страницах печатного текста, включает

80 рисунков, 13 таблиц. Список цитируемой литературы включает 200 источников.

К работе приложен автореферат, который полностью отражает основные результаты диссертации.

Актуальность темы диссертации

Известно, что возможности получения новых полимерных материалов ограничиваются ассортиментом и доступностью известных промышленных мономеров. Поэтому поиск и исследование новых соединений, перспективных при синтезе макромолекулярных систем с улучшенными характеристиками представляет большой интерес. Совокупность методов полимеризации с раскрытием цикла для введения азидной функции в структуру полидиметилсилоксанов (ПДМС) и реакции катализируемого соединениями меди азид-алкильного присоединения для постполимеризационной функционализации полученных азидных ПДМС позволяет получить широкий набор функциональных ПДМС, востребованных во многих областях. В плане решения проблемы целенаправленного дизайна новых кремнийорганических материалов, обладающих практически значимыми свойствами, представленная диссертационная работа открывает новые широкие перспективы. Таким образом, диссертация К.А. Безлепкиной, посвященная поиску новых методов получения функционализированных полимеров с заданными свойствами, связана с **актуальной прикладной проблемой**, решение которой позволит изготавливать новые материалы с прогнозируемыми характеристиками.

Научная новизна и достоверность результатов диссертации

Все полученные в диссертационной работе результаты являются новыми, ранее никем не изученными. Научная новизна работы состоит в том, что автором разработан подход к синтезу ряда новых ПДМС, содержащих азидопропильные функциональные группы на обоих концах полимерной цепи (телехелики). 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 2 до 45 KDa) и с высокими выходами (от 89 до 93%), что говорит об универсальности метода. Впервые показана возможность получения мультифункциональных ПДМС, содержащих одновременно азидопропильные концевые и распределенные по силоксановой цепи гидридосилильные группы, а также ПДМС, содержащих гидридосилильные концевые и распределенные по силоксановой цепи азидопропильные группы. Полученные азидофункциональные ПДМС впервые были модифицированы различными органическими фрагментами, в том числе функциональными, по механизмам каталитического и некаталитического вариантов азид-алкинового циклоприсоединения. В результате была создана новая библиотека (более 50 образцов) функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров с различным сочетанием карбоксильных, эпоксидных, аминных, гидроксильных и др. функциональных групп, открывающих путь к молекулярному конструированию новых образцов силоксанов и гибридных материалов.

Достоверность результатов подтверждается их хорошей воспроизводимостью и взаимосогласованностью характеристик сополимеров, полученных независимыми физико-химическими методами исследований, а также апробацией результатов работы на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты работы опубликованы в профильных рецензируемых научных журналах.

В диссертационной работе получены следующие результаты:

1. Разработан эффективный метод синтеза ключевых соединений для новой синтетической платформы функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров по методу замещения атома хлора на азидную группу в присутствии азиды натрия.

2. Проведено сравнение эффективности катионной и анионной каталитической перегруппировок и показано, что при получении азидопропильных телехеликов анионные катализаторы обеспечивают безусловные технологические преимущества (термическое разложение катализатора), однако при использовании катионных катализаторов достигается более широкий диапазон молекулярных масс (от 1,5 до 64 KDa) целевых продуктов.

3. Показано, что катионный вариант каталитической перегруппировки азидопропилсилоксановых мономеров для получения ПДМС олигомеров является универсальным и позволяет получать не только телехелики, но и олигомеры с распределенными по цепи метилазидопропилсилильными группировками. Важным преимуществом катионного варианта перегруппировки является возможность зеркальных сочетаний (концевых и распределенных) гидридосилильных и азидопропилсилильных группировок в составе олигомеров, что существенно расширяет сферу применения таких многофункциональных реакционноспособных олигомеров

Цель и основные задачи работы

Цель работы заключается в разработке методов введения азидной функциональной группы в структуру полидиметилсилоксана и постполимеризационной функционализации таких полимеров по реакции азид-алкинового циклоприсоединения в экологически обоснованных условиях.

К задачам диссертации относятся:

1) Разработка метода синтеза ключевых соединений для получения азидопропилфункциональных ПДМС - бис-(3-азидопропил)тетраметилдисилоксана и продукта гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана на основе коммерчески доступных хлорпропилалкоксисиланов;

2) Исследование реакций катионной и анионной каталитической перегруппировки азидопропилсилоксановых мономеров для получения азидопропилсилоксановых ПДМС-телехеликов, а также сополимеров с различным расположением азидопропильных функциональных групп в широком диапазоне молекулярных масс;

3) Исследование функционализации азидопропилфункциональных ПДМС по механизмам реакции каталитического и некаталитического азид-алкинового циклоприсоединения и создание библиотеки функциональных полидиметилсилоксанов с различным сочетанием функциональных групп, открывающих путь к молекулярному конструированию новых образцов силоксанов и гибридных материалов.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования

Результаты исследования имеют большое практическое значение, которое заключается в перспективности использования разработанных методов синтеза для получения новых функциональных материалов с улучшенными свойствами. В работе впервые 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 характеристик. Кроме того, в работе была продемонстрирована возможность дальнейшей модификации полученных азидопропилфункциональных ПДМС, а также многофункциональных ПДМС, содержащих азидопропил- и гидридосилил-функциональные группы одновременно, реакциями азид-алкинового циклоприсоединения в каталитическом и некаталитическом варианте с широким набором соответствующих органических молекул. Во всех случаях удалось достигнуть полной конверсии за небольшие промежутки времени. Таким

образом, разработан подход к получению функциональных силоксанов в мягких условиях, без использования растворителей. Практическая значимость диссертации заключается в создании библиотеки 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.

Работа выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Во **введении** к диссертации определена актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, обозначены основные научные положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор достаточно подробен, содержит большое количество библиографических ссылок, и суммирует имеющиеся достижения в области синтеза функциональных ПДМС каталитической перегруппировкой низкомолекулярных силоксанов. Кроме того в литературном обзоре приведены исчерпывающие сведения, касающиеся “клик-реакций” как способа введения функциональных групп в структуру ПДМС. Особое внимание в обзоре литературы уделено проведению реакций функционализации на медь-содержащих катализаторах.

В **“Экспериментальной части”** (Глава 2) подробно представлены основные инструментальные методы исследования, приведены методики очистки основных реагентов и растворителей, методики синтеза модельных соединений, мономеров, олигомеров.

Основные результаты, полученные автором, изложены в главе 3 диссертационной работы **“Обсуждение результатов”**, состоящей из

связанных между собой подразделов 3.1.-3.3. Необходимо отметить, что при выполнении диссертационной работы К.А. Безлепкиной удалось получить ряд результатов, важных как для развития фундаментальных научных представлений о взаимосвязи методов проведения функционализации ПДМС с характеристиками полимеров, так и ценных в практическом отношении рекомендаций по применению результатов проведенного исследования. К числу основных достижений автора следует отнести разработку перспективных методов синтеза функциональных азидопропилполидиметилсилоксанов, который состоит из двух основных стадий: получения исходных функциональных мономеров с азидопропильными группами (дифункционального дисилоксана и продуктов гидролиза (3-азидопропил)метилдиметоксисилана) и сополимеризации полученных функциональных азидопропилмономеров с другими исходными силоксановыми соединениями в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ в качестве катализатора. Большой интерес представляет синтез новых ПДМС с азидопропильными группами по реакции азид-алкинового циклоприсоединения. К.А. Безлепкина успешно использовала метод азид-алкинового циклоприсоединения для введения наиболее востребованных и перспективных функциональных фрагментов различной природы в структуры полиорганосилоксанов. Кроме того, в представленной работе решена задача разработки вариации метода CuAAC для функционализации полиорганосилоксанов на принципах «зеленой химии», что соответствует логике развития всей химии в целом и полимерной в частности. Физические свойства ПДМС олигомеров силиконов, а конкретно их низкая температура стеклования, жидкое агрегатное состояние при комнатной температуре, определили перспективу отказа от растворителя для проведения процесса CuAAC. На заключительной стадии работы К.А. Безлепкиной была получена библиотека функциональных ПДМС-телехеликов с различными функциональными фрагментами. Такие соединения перспективны для

использования в различных отраслях промышленности и академических исследованиях.

В целом работа выполнена на базе большого экспериментального материала, на высоком научном уровне. В представленной работе К.А. Безлепкина продемонстрировала способность к проведению серьезных научных исследований в области органического синтеза, химии высокомолекулярных соединений, а также к анализу физико-химических зависимостей при интерпретации научных результатов. Совокупность результатов, полученных с помощью использованных в работе различных экспериментальных методов, позволила К.А. Безлепкиной сформировать вполне логичное и законченное, на данном этапе, исследование.

По диссертации К.А. Безлепкиной следует сделать следующие замечания.

1. При исследовании взаимодействия бис-3-(азидопропил)тетраметилдисилоксана без добавления катализатора с соединениями, содержащими тройную связь, в качестве второго реагента была выбрана пропиоловая кислота (стр. 119), в то время, как при проведении этой реакции в присутствии катализаторов, а именно солей одновалентной меди (стр. 124) был использован пропаргиловый спирт. Автору следует объяснить необходимость замены второго реагента при исследовании каталитических процессов.

2. Автор указывает (стр. 136), что если реакцию CuAAC проводить с ПДМС, содержащими азидопропильные функциональные группы в боковой цепи, то для достижения полной конверсии во всех реакциях без использования растворителя требуется от 3 до 6 часов, а с использованием растворителя - 11 часов. Автору следовало дать объяснение этому факту. Приведенное ниже на стр. 137 объяснение, связанное с тем, что "вероятнее всего это связано с структурой исходного ПДМС, основная часть молекулярной цепочки

которого разбавляет концентрацию реагирующих групп” представляется неубедительным

3. В автореферате отсутствует раздел “Актуальность”. Количество публикаций автора, приведенное в диссертации и в автореферате, не совпадает.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не отражаются на общей высокой оценке работы.

В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Автореферат написан хорошим языком, легко читается. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

Таким образом, можно констатировать, что диссертационная работа **Безлепкиной Ксении Александровны** «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС» представляет собой законченное научное исследование, в ходе которого получены новые важные в фундаментальном и прикладном отношении результаты. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа **Безлепкиной Ксении Александровны** «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС» по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а ее автор, **Безлепкина Ксения**

Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения.

Федеральное государственное бюджетное

Учреждение науки Институт высокомолекулярных

соединений Российской академии наук,

199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31,

ведущий научный сотрудник

лаборатории полимерных наноматериалов

и композиций для оптических сред,

доктор химических наук

E-mail: goikhman@hq.maco.ru

Тел. +7-812-3235025

25.10.2022



(Гойхман Михаил Яковлевич)

