

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Безлепкиной Ксении Александровны** «КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА АЗИДОПРОПИЛСИЛОКСАНОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА АЗИДОПРОПИЛСОДЕРЖАЩИХ ПДМС», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. **Высокомолекулярные соединения (химические науки)**

Телехеликами называют макро- или олигомолекулярные образования, обладающие точно заданными по химической природе концевыми группами; последние могут быть одинаковыми или разными. Применение такого рода реагентов в процессе получения других макромолекулярных объектов имеет очевидные преимущества перед традиционными процессами полимеризации. Именно поэтому **актуальным** является вопрос получения предшественников широкого круга полимерных материалов, в частности, полисилоксанов, с использованием заранее приготовленных, четко определенных химически, телехеликов. Одним из подходов к получению таких структурированных телехеликов с однозначно заданными концевыми группами является подход, основанный на раскрытии цикла соответствующего циклического олигомера.

Представленное к рассмотрению диссертационное исследование вносит существенный вклад в развитие химии олигомеров с азидными концевыми группами и применению этих соединений как субстратов направленного синтеза высокомолекулярных объектов семейства полидиметилсилоксанов (далее по тексту отзыва ПДМС).

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, благодарностей и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 169 страницах печатного текста, включает 80 рисунков, 13 таблиц и список цитируемой литературы из 200 наименований.

Литературный обзор, изложенный в Главе 1, посвящен имеющимся достижениям в области получения полидиорганосилоксановых телехеликов и монофункциональных ПДМС, а также хорошо организованных разветвляющих центров, по механизму ПРЦ и в области каталитической перегруппировки, являющейся одной из самых важных реакций полимерной химии силиконов. В результате анализа литературы автор пришел к выводу, что метод ПРЦ значительно упрощает процедуру получения азидных ПДМС как хеликового строения, так и с распределенными по цепи функциями. При этом для проведения реакции не требуется наличия растворителя, а катализатор и циклические продукты легко удаляются из полимера. Вторым важным обобщением автора является утверждение, что реакция CuAACП может стать хорошей альтернативой используемым на данный момент

методам функционализации и сшивания полидиметилсилоксанов для получения материалов, востребованных в различных областях науки и техники.

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.

Задачи работы:

- 1) разработка синтеза азидопропилсилоксановых мономеров;
- 2) исследование каталитической перегруппировки азидопропилсилоксановых мономеров для получения ПДМС;
- 3) исследование реакции азид-алкинового циклоприсоединения для постполимеризационной функционализации полученных ПДМС без использования растворителей.

По мнению оппонента, все основные результаты были получены соискателем в рамках данного цикла исследований. Отмечаю, что содержательная часть диссертационной работы **полностью соответствует** заявленной **цели исследования** и сформулированным **задачам**, по каждой из которых соискателю удалось достичь научно и практически значимых результатов.

Уровень **научной новизны** и **практической значимости** диссертации Безлепкиной К.А. можно оценить как высокий. Действительно, в работе впервые продемонстрирована возможность введения реакционноспособных, но при этом устойчивых, азидных фрагментов в структуру ПДМС по реакциям катионного и анионного раскрытия силоксанового цикла и каталитической перегруппировки. Автором была продемонстрирована возможность дальнейшей модификации полученных азидопропил-функциональных ПДМС, а также многофункциональных ПДМС, содержащих азидопропил- и гидридосилил-функциональные группы одновременно. Для этого применялись соответствующие поставленным задачам реакции азид-алкинового циклоприсоединения в каталитическом и некаталитическом исполнении с использованием широкого набора органических партнеров. 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.

При проведении научных исследований в рамках данной работы соискателем были проведены и задействованы современные методы

органического синтеза и синтеза олигомеров и полимеров; для идентификации и установления структуры продуктов, а также чистоты выделенных соединений применялись необходимые физико-химические и спектральные методы исследований: ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография. Высококвалифицированное применение перечисленных методов обеспечило соискателю получение исчерпывающего набора доказательств строения синтезированных новых соединений, не оставляя никаких сомнений в достоверности полученных экспериментальных данных.

Крайне важным для понимания сути работы считаю Рисунок 73 диссертации – его можно было бы вынести в начало Обсуждения результатов.

После внимательного ознакомления с текстом диссертационной работы появился ряд уточняющих вопросов, в ответах на которые хотелось бы выяснить мнение соискателя либо получить дополнительные пояснения:

- *рекомендации:* раздел **Актуальность темы** исследования можно было бы написать более детально, с указанием имеющихся по проблеме литературных ссылок;
- *введение, постановка задачи* – на взгляд оппонента, с целью привлечения интереса более широкого круга читателей с небольшой подготовкой в области высокомолекулярных соединений имело бы смысл расшифровать понятия «телехелик», «монохелик» (что-то похожее на определение понятия «телехелик» появляется на стр. 32);
- *обзор литературы, стр. 19* – формально краун-эфир и криптанды (не криптаты) не относятся к комплексонам; *там же, стр. 21* – имело смысл пояснить значения терминов «Т-разветвления» и «Q-разветвления»; *стр. 23* – что такое «U(4CF₃)»?
- *обзор литературы, стр. 25* – на взгляд оппонента, циклотрисилоксан имеет шестичленное кольцо, а не «напряженный трехзвенный цикл»; возможное объяснение повышенного теплового эффекта полимеризации связано с особенностями строения шестичленного цикла, который, в отличие от углеродсодержащих аналогов, представляет собой почти плоскую молекулу (см., например, [ВМС, А, 1997, 39(3), 430]);
- *Стр. 43* - «Структурное изменение материала, вызванное потерей алюминия, создало необходимые химические условия, способствующие процессу полимеризации» - хотелось бы понять значение этого предложения; так же как и этого фрагмента (стр. 64) – «PPh₃ подвержен лигированию Штаудингера с азидным заместителем»; а также это (стр. 65) – «представляет собой один из критических факторов недостатком – нарушение их ортогональности»;

- Оппонент не согласен с отнесением применения «природных катализаторов, таких как глины» к процессам *биокатализа* (стр. 44);
- *комментарий к стр. 62* – далеко не ко всем примерам «клик-реакций» применимо понятие «стереоспецифичность»; как раз *стереоспецифическую* реакцию раскрытия цикла оксиранов автор в литературном обзоре не упоминает;
- *список литературы* – оформлен не по привычным правилам; ссылки №№ 116 и 117 в тексте не соответствуют тому, что приведено в списке литературы; «Артур Майкл» (стр. 63) – это *Артур Михаэль*;
- *Экспериментальная часть* – КССВ принято приводить в виде «*n*»), а не «*J*»); описание ПМР спектра бис-(3-хлорпропил)тетраметилдисилоксана (стр. 78) – для протонов группы «Si-CH₂-» приведено *мультиплет*, но при этом указана КССВ 7 Гц; для азид-содержащих продуктов имело смысл провести ИК-спектральное исследование (см., однако, рис. 72);
- *обсуждение результатов* – оппонент привык к тому, что схемы реакций принято называть *схемами*, а не *рисунками*;
- *обсуждение результатов* – имело бы смысл на рисунках типа рисунка 55 привести вставки с приближением картинки того, как в спектре проявляются метильные группы, так как они должны иметь различные химические сдвиги в зависимости от положения в цепи;
- *редакторские*: «в безрастворной среде»; «2-19» вместо «2019»; необходимо однообразное обозначения процесса полимеризации с раскрытием цикла – либо по-русски (ППЦ), либо по-английски (ROP); то же и для пары «АППЦ/AROP», и для пары «КППЦ/CROP»; «силоксановые циклосилоксаны»; «более длинные углеводороды, чем метильная группа»; «были получены of» (стр. 38); «ариландалкилсульфоновые кислоты»; «Хьюисген» - «Хьюсген»; «удалось ... получить силоксановые телехелики по механизму»; замечено некоторое количество пропущенных запятых.

Высказанные замечания и вопросы не снижают общую высокую оценку представленного синтетического исследования.

Диссертация соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения в областях исследований: 2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм. 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.

Считаю, в ходе выполнения исследований соискатель получил обширный экспериментальный материал, который по своей **новизне, объёму** и научному **качеству** является **достаточным** для диссертационной работы. Основные результаты, полученные соискателем, были опубликованы в 2 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных ВАК РФ, а также прошли апробацию в виде 6 докладов на российских и международных конференциях. Стоит отметить, что представленная диссертационная работа является **логически завершенным** самостоятельным научным исследованием.

Диссертационная работа «Каталитическая перегруппировка азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих ПДМС» по актуальности темы, новизне, объёму, научному и практическому значению полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения **соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук**, в том числе пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842 (в ред. Постановлений правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748) и другим требованиям ВАК.

При этом **автор** работы, Безлепкина Ксения Александровна, **заслуживает присуждения** ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Официальный оппонент:

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор РАН
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия
заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47
Телефон: +7 (499) 137-2944
Электронный адрес: vatsadze@ioc.ac.ru
Дата «07» ноября 2022 г.

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:
Ученый секретарь ИОХ РАН
к.х.н.



И.К. Коршевец