

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения

высшего образования «МИРЭА –
Российский технологический
университет»

доктор химических наук, профессор
Прокопов Н.И.



ноября 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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)

Введение органических заместителей и функциональных групп различной природы в структуру полиорганосилоксанов является определяющей синтетической стадией на пути создания материалов на их основе. Однако для получения функциональных полисилоксанов и материалов на их основе необходимы универсальные, экологичные и экономически обоснованные реакции для их функционализации. В этом контексте тематика рассматриваемой диссертационной работы Безлепкиной К.А., посвященной каталитической перегруппировке азидопропилсилоксановых мономеров для синтеза азидопропилсодержащих полидиметилсилоксанов представляется актуальной.

Диссертационная работа Безлепкиной К.А. состоит из трех глав, изложена на 169 страницах машинописного текста и содержит: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, выводы и список использованной литературы (насчитывающий 200 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов) и проиллюстрирована 80 рисунками, а также содержит 13 таблиц.

Диссертационная работа Безлепкиной К.А. представляет собой достаточное по объему систематическое исследование. Результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность его стратегии и методологии.

В литературном обзоре диссертантом изложены способы получения функциональных полидиметилсилоксанов методом каталитической перегруппировки низкомолекулярных силоксанов и рассмотрены «клик» реакции, как способ введения функциональных групп в структуру полидиметилсилоксанов.

На основании проведенного анализа литературных данных Безлепкина

К.А. делает вывод о целесообразности исследования возможности синтеза азидопропилсодержащих полидиметилсилоксанов.

Анализ диссертационной работы Безлепкиной К.А. позволяет заключить, что автором выполнен большой объем экспериментальной работы по выбору и изучению характеристики исходных компонентов для синтеза функциональных полидиметилсилоксанов, разработке метода синтеза азидопропилсилоксановых мономеров для получения полидиметилсилоксановых олигомеров, исследованию свойств синтезированных продуктов, с помощью современных физико-химических методов и изучению процесса каталитической перегруппировки азидопропилсилоксановых мономеров.

Все это позволило диссертанту разработать метод синтеза ключевых силоксансодержащих соединений, выбрать наиболее доступные и безопасные исходные соединения и установить оптимальные параметры синтеза.

Глава «Обсуждение результатов» включает в себя два раздела.

Первый раздел содержит:

- описание синтеза полидиметилсилоксанов с функциональными азидопропильными группами каталитической перегруппировкой низкомолекулярных силоксанов. Здесь приведено описание получения ключевых соединений для новой синтетической платформы функциональных полидиметилсилоксановых олигомеров по методу замещения атома хлора на азидную группу в присутствии азид натрия - бис-(3-азидопропил)-тетраметилдисилоксана и продукта гидролиза (3-азидопропил)-метилдиметоксисилана с выходами 99% и 97% соответственно;

- описан синтез широкого ряда полидиметилсилоксанов, содержащих азидопропильную функциональную концевую группу (телехелики) N_3 -ПДМС_n- N_3 как по катионному, так и по анионному механизму раскрытия силоксанового цикла. Отмечено преимущество проведения анионного процесса, заключающееся в простоте выделения продукта – разложение катализатора при повышенной температуре (150°C) до летучих продуктов, и их выведение из реакционной массы. Приведены доказательства строения всех полученных полимеров методами 1H , ^{29}Si ЯМР спектроскопии, а также методом ГПХ;

- рассмотрен синтез гидридосодержащих сополимеров диметилсилоксана N_3 -ПДМС(CH₃)_n(H)_m- N_3 , а также синтез сополимеров 3-(азидопропил)-диметилсилоксана H-ПДМС(CH₃)_n(N₃)_n-H и H₃C-ПДМС(CH₃)_n(N₃)_m-CH₃ по механизму катионной каталитической перегруппировки.

Второй раздел содержит результаты функционализации полученных азидопропилсодержащих полидиметилсилоксанов по реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

Здесь представлены результаты:

- взаимодействия азидофункциональных полидиметилсилоксанов с пропаргиловой кислотой по механизму азид-алкинового циклоприсоединения в некаталитическом варианте;

- функционализации полидиметилсилоксанов с азидопропильной группой по реакции азид-алкинового циклоприсоединения в отсутствие

растворителей и ускоряющих реакцию аминов;

- скрининга каталитических систем для «клик» реакции модификации азидофункциональных полидиметилсилоксановых олигомеров. В качестве наиболее перспективного катализатора «клик» процесса для синтеза силоксановых систем на основе азид-алкинового циклоприсоединения выбран бромид меди (I) CuBr.

Следует также отметить, что диссертантом исследована реакция азид-аликинового циклоприсоединения с использованием азидопропилфункциональных силоксановых полидиметилсилоксанов с различной длиной цепи и широким набором этинильных субстратов. Реакция проходила при сравнительно низкой концентрации катализатора (5 мольн. %), без использования ускоряющих реакцию аминов. Во всех случаях была достигнута полная конверсия за небольшие промежутки времени.

Диссертантом использовались современные физико-химические методы исследования, в том числе, ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ИК-спектроскопии и ГПХ.

В экспериментальной части диссертации достаточно подробно описаны использованные в работе исходные вещества, материалы и оборудование, основные стадии экспериментов, методики проведенных синтезов и исследований полученных продуктов.

Автореферат диссертации и опубликованные диссертантом работы отражают содержание и объем выполненной работы.

К сожалению, следует отметить, что в тексте встречается ряд неточностей и опечаток. Среди них:

1. Согласно представленным данным диссертантом в результате синтеза исходных азидосодержащих силоксановых мономерных реагентов были получены «Мономер 1» и «Мономер 2» (Рисунок 48), для которых затем получены кривые ГПХ (Рисунок 50). Представляется неясной обоснованность исследования данных соединений методом ГПХ, а также информативность полученных результатов. Кроме того, совершенно не понятно для чего проводилась оценка соотношений средних молекулярных масс M_w/M_n , если диссертант называет полученные продукты мономерами.

2. В состав полученных полимеров П 1-7 согласно формулам, которые представлены диссертантом (Рисунок 51, 54) входят диметилсилильные группы, связанные с метиленовыми группами и диметилсилильные группы силоксановых звеньев. Протоны данных групп должны давать различные сигналы в спектрах ЯМР ^1H . Однако, и в разделе «Результаты и обсуждение», и в разделе «Экспериментальная часть» вышеупомянутые протоны характеризуются одним общим сигналом.

3. Из литературы давно известно, что в результате равновесной каталитической полимеризации органоциклосилоксанов за счет протекающих реакций деполимеризации макроионов образуются побочные циклические продукты. Однако, в своей работе диссертант приводит в качестве продуктов реакций только линейные соединения. Хотелось бы все-таки узнать какие побочные продукты образовывались в синтезе азидосодержащих полимеров П

1-7, были ли они выделены и охарактеризованы.

4. В состав полученных сополимеров П 8-13 согласно формулам, которые представлены диссертантом (Рисунок 57) входят метилсилильные группы трех типов. Однако, и в данном случае они охарактеризованы одним типом сигнала в спектрах ЯМР ^1H . Этот же вопрос касается и синтезированных сополимеров П 14-17, П 18-22, П 23-26.

5. Диссертантом получены сополимеры двух различных типов: содержащие азидопропильные заместители в качестве концевых групп макромолекул (азидопропилфункциональные телехелики), а также с азидопропильными группами, входящими в состав мономерных звеньев в качестве боковых заместителей. Однако, в работе диссертант не обосновывает цель и необходимость получения сополимеров этих двух типов.

6. Реакцией азид-алкильного циклоприсоединения с использованием сополимеров, содержащих азидопропильные заместители в качестве концевых групп, был получен набор силоксанов, в которых во всех случаях присутствуют триазольные фрагменты. Однако, и в данном случае диссертантом не обосновывается цель и необходимость получения подобных соединений, а также не анализируется влияние введения триазольных групп на свойства полученных продуктов.

7. Этот же вопрос касается и соединений полученных все той же реакцией азид-алкильного циклоприсоединения с использованием сополимеров, содержащие азидпропильные группы в составе мономерных звеньев в качестве боковых заместителей.

8. Диссертант не указывает какова степень замещения азидопропильных групп, входящих в состав мономерных звеньев в качестве боковых заместителей силоксанов в реакции азид-алкильного циклоприсоединения.

9. Вызывает большое удивление раздел 3.3 «Оценка перспектив практического применения результатов проведенного исследования», в котором диссертантом не понятно с какой целью приводятся общеизвестные сведения по свойствам и областям практического применения промышленно выпускаемых полиорганосилоксанов.

В этом же разделе, указывается, что «синтезированная библиотека не просто заменяет использованные ранее олигомеры, например, карбоксилатные...» (стр. 143). Однако, никакого сравнения и сопоставления по свойствам существующих карбоксилатных олигомеров и полученных в работе соединений диссертант нигде не приводит. Что делает данное заявление диссертанта совершенно не обоснованным.

Кроме того, работа перегружена большим количеством сокращений типа: АПРЦ, СуААЦ, ААЦ, КПРЦ (в тексте диссертации и автореферате), а также ПДМС (даже в названии работы и выводах) что значительно затрудняет процесс изучения и быстрого понимания текста.

Однако эти замечания не снижают значимость работы и ее высокой оценки. Диссертация представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, выполненное с привлечением современных физико-химических методов исследования. Безлепкиной К.А. впервые

продемонстрирована возможность введения азидных функциональностей в структуру полидиметилсилоксанов по механизму катионного и анионного раскрытия силоксанового цикла и каталитической перегруппировки, а также продемонстрирована возможность дальнейшей модификации полученных азидпропилфункциональных полидиметилсилоксанов и многофункциональных полидиметилсилоксанов, содержащих азидпропил- и гидридосилилфункциональные группы одновременно, реакциями азидалкинового циклоприсоединения в каталитическом и некаталитическом варианте с широким набором соответствующих органических молекул.

Основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в виде научных публикаций – 1 статьи и 1 обзора, а также представлены на 6 научных конференциях.

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа Безлепкиной Ксении Александровны «Каталитическая перегруппировка азидпропилсилоксановых мономеров для синтеза азидпропилсодержащих ПДМС», соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Безлепкина Ксения Александровна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения (химические науки).

Доклад Безлепкиной К.А. был заслушан и обсужден на совместном заседании двух кафедр: кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова и кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева

20 октября 2022 г., протокол №4.

Отзыв подготовили:

Кирилин Алексей Дмитриевич

Заведующий кафедрой Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова, доктор химических наук, профессор (специальность 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений»)

Белова Лия Олеговна

Профессор кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова, доктор химических наук, доцент (специальность 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений»)

Место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет"

Сайт организации: <https://www.mirea.ru>

Электронная почта организации: mirea@mirea.ru

Почтовый адрес: 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78