

Исх. №12104-264/217,2-14  
от 14.06.2017г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель Директора  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Институт органической химии

им. Н.Д. Зелинского  
Российской академии наук,  
Проф.



С.Г. Злотин

2017 г.

## ОТЗЫВ

**ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук на диссертационную работу Мигулина Дмитрия Алексеевича «Полиалкил- и полиаминопропилсилоксанысверхразветвленного строения и системы «ядро-оболочка» на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - «Высокомолекулярные соединения»**

### **Актуальность темы диссертации**

Полиорганосилсесквиоксаны – особый класс кремнийорганических полимеров, известных своими уникальными свойствами, включающими термическую стабильность в широком интервале температур, хорошие диэлектрические свойства, физиологическую инертность, влагостойкость и пр. Синтез новых архитектурных форм уже известных полимеров является

актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений. Это обусловлено появлением при изменении молекулярной топологии полимеров новых уникальных физико-химических свойств. Уникальные свойства сверхразветвлённых полимеров в общем связаны с их молекулярной архитектурой, характеризующейся внутренней глобулярной структурой и большим количеством внешних концевых функциональных групп.

Актуальность работы также связана с разработкой схемы синтеза с целью получения кремнийорганических нанообъектов с рядом тонко настраиваемых физико-химических свойств, перспективных нанообъектов, которые могут быть использованы для создания новых востребованных композитных и функциональных материалов.

#### **Научная новизна исследования**

Основная часть диссертационной работы Мигулина Д.А. посвящена разработке методов синтеза ряда новых полиорганосилсеквиоксановсверхразветвлённого строения, а также исследованию процессов и осуществлению трансформации сверхразветвлённых полиорганосилоксанов в полиорганосилсеквиоксанов с молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка». Также в работе были получены новые кремнийорганические мономеры АВ<sub>2</sub>-типа, обладающие двумя типами химически независимых групп, использованные в качестве исходных реагентов для получения полиорганосилоксанов регулируемого разветвлённого строения.

Получение новых форм уже хорошо зарекомендовавших себя полимеров позволяет придать им комплекс новых полезных свойств. Научно-фундаментальный интерес при этом заключается в возможности прослеживания изменения взаимосвязи структура-свойства в новых объектах.

## Практическая ценность работы

Синтез новых архитектурных форм полимеров имеет прикладную значимость. С практической точки зрения сверхразветвлённые полимеры, являясь нерегулярными аналогами дендримеров, сочетают в себе ряд достоинств их уникальных физико-химических свойств с простотой получения “классических” полимеров ввиду чего данный класс соединений является широко востребованным в самых различных отраслях промышленности.

Разработка способов синтеза полиорганосилоксановсверхразветвлённого строения является перспективной задачей с точки зрения возможности получения новых высокотехнологичных наноматериалов различных назначений. Функциональные сверхразветвлённые полиорганосилоксаны благодаря наличию в их структуре у каждого атома кремния органических групп обладают высокой совместимостью со многими органическими полимерными материалами и могут быть использованы для создания органико-неорганических гибридных материалов с уникальными свойствами, получения эффективных нанонаполнителей и модификаторов органических полимерных матриц и таким образом способны значительно улучшить многие технические характеристики широко используемых полимерных материалов.

Синтезированные в работе полиорганосилоксаны с контролируемой разветвлённой молекулярной архитектурой, в сравнении со своими аналогами линейного или сшитого строения должны характеризоваться значительно более высокой совместимостью со многими полимерными материалами, делая использование таких объектов перспективным, например, для создания эффективных наполнителей и

модификаторов различных полимерных матриц, способных значительно улучшить многие технические характеристики широко используемых полимерных материалов. Также, благодаря своей уникальной молекулярной архитектуре сверхразветвлённые полимеры, в общем, и функциональные сверхразветвлённые полиорганосилоксаны, в частности, обладающие способностью к инкапсулированию, могут быть использованы в качестве стабилизирующих матриц для получения различного рода наноразмерных частиц, что было продемонстрировано на примере получения наночастиц Fe и Ag с использованием синтезированных матриц.

Разработанный в представленной работе метод создания на основе сверхразветвлённых полиорганосилоксановских оксидных наночастиц с молекулярной структурой “ядро-оболочка” является перспективным способом получения новых органо-неорганических наночастиц с рядом тонко настраиваемых физико-химических свойств и возможностью регулирования размеров, плотности молекулярного ядра и химической природы ядра и оболочки, что делает такие системы, одновременно объединяющих характеристики и свойства как оболочки, так и ядра, перспективными в области создания новых функциональных материалов.

Возможность практического применения полученных в работе объектов показана на примере их использования в качестве функциональных матриц, способных к стабилизации металлических наночастиц Ag и Fe и получению широко востребованных неорганических нанообъектов, имеющих практический потенциал применения в каталитических, магнитных, радиопоглощающих системах, а также в различных биологических и биомедицинских приложениях.

Результаты диссертационной работы Мигулина Д.А. могут быть рекомендованы для использования в ФГУП ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, ФГБУ

ИХФ им. Семенова, ФГУП ВИАМ, ИК СО РАН, а также других организациях, работающих в области композиционных функциональных материалов и катализа.

### **Оценка содержания и структуры диссертации**

Диссертационная работа изложена на 118 страницах печатного текста и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список цитируемой литературы из 206 наименований.

Во введении описана актуальность проблемы, исходя из которой сформулирована цель работы и поставлены задачи для её решения.

Литературный обзор разбит на две части. В первой представлен анализ литературных данных по способам синтеза и свойствам органических и элементоорганических сверхразветвлённых полимеров. Во второй части рассмотрены процессы трансформации сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов в полисилсесквиоксаны и наногели и приведены данные по свойствам и методам получения, а также практическому использованию нанообъектов с молекулярной архитектурой типа “ядро-оболочка”.

Из обзора следует, что к особому классу сверхразветвлённых полимеров, обладающих рядом уникальных физико-химических свойств, относятся кремнийорганические полимеры сверхразветвлённого строения, в которых атом кремния формирует все центры ветвления. В сравнении со способами получения основных классов кремнийорганических полимеров - карбосилановых и силосилановых сверхразветвлённых полимеров, преимущественно основанных на каталитической реакции гидросилилирования, конденсационные способы получения сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов являются менее

исследованными, и лишь ограниченное число подходов к их синтезу было описано, из чего следует вывод об актуальности разработки новых способов синтеза такого рода полимерных объектов.

Во втором разделе литературного обзора рассмотрены способы синтеза и практическая значимость наночастиц с молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка».

Основная часть диссертационной работы – обсуждение результатов, включает в себя несколько разделов, посвящённых разработке новых способов синтеза органоалкоксисиланолятов натрия - мономеров АВ<sub>2</sub>-типа с двумя типами химически независимых функциональных групп, получению на их основе полиорганалкоксисилоксановсверхразветвлённого строения и проведению их дальнейшей трансформации в полиорганосилсесквиоксановые нанобъекты, обладающих молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка».

Особое внимание в работе уделено разработке методов синтеза и характеристике новых, ранее не описанных аминоксодержащих кремнийорганических мономеров с двумя типами химически независимых функциональных групп.

Путём изменения условий реакций в работе была продемонстрирована возможность регулирования ряда физико-химических свойств целевых полимерных объектов. Таким образом, разработанный способ позволил получить сверхразветвлённые полимеры с различными степенями ветвления и силсесквиоксановые частицы с молекулярной архитектурой «ядро-оболочка» с регулируемой жёсткостью (степенью сшивки) ядра и органическими функциональными группами различной химической природы.

Ценный вклад в теоретическое понимание зависимости структура-свойства имеют также результаты, полученные при сравнении реакционной

способности поливинилсилсесквиоксанов с различным расположением лабильно реакционноспособных винильных групп в ядре и на периферии наночастиц. Экспериментальные данные показали, что на реакционную способность винильных групп в полученных объектах в реакциях гидросилилирования сильно влияет стерический фактор.

В работе показана возможность практического использования синтезированных полиорганосилсесквиоксанов в качестве эффективных матриц для стабилизации наночастиц ряда переходных металлов.

В экспериментальной части работы описаны использованные реагенты и методы исследования полученных соединений и материалов на их основе. Приведены методики синтеза всех полученных в работе соединений.

Выводы полностью соответствуют поставленным в диссертационной работе целям и задачам и отражают основные результаты исследования, полученные Мигулиным Д.А.

#### **Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научных изданиях.**

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, получено 2 патента и представлено 8 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации.

#### **Основные недостатки**

В работе нет принципиальных недостатков. Однако, можно сделать некоторые замечания:

- 1) Было бы интересно получить микрофотографии нанообъектов, которые бы визуально характеризовали молекулярную топологию частиц.
- 2) Синтезированные сверхразветвлённые полиорганосилоксаны, в особенности, полиаминопропилалкоксисилоксаны характеризуются незначительными молекулярными массами и, скорее, могут быть отнесены к олигомерным структурам.
- 3) При стабилизации методом металло-парового синтеза винилсодержащей матрицей наночастиц железа не объясняется причина образования на поверхности наночастиц нульвалентного железа оксидной плёнки.
- 4) Неудачные выражения и ошибки: в тексте нет ссылок 9, 116, 136, 137, 159; на стр. 20 ссылка 45 дана вместо ссылки 46; на стр. 25 ссылка 113 дана вместо ссылки 112; на стр. 16 ссылка 91 предшествует ссылке 90; ссылка 182 идет перед 168, на стр. 16 Крафтс назван Крафцем; в методиках употребляются обороты типа «было прикапано», на стр. 46 отсылка на табл. 1 и Рис. 17б, которых нет, обсуждение рисунков начинается с Рис. 17б (стр. 46). В тексте имеется неудаленная пометка «Ошибка! Источник ссылки не найден»

Приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования и не влияют на общее положительное впечатление от работы.

### **Заключение**

Полученные автором результаты и выводы по диссертационной работе свидетельствуют о том, что проблемы, сформулированные в ходе



проведенных научных исследований, полностью и успешно решены. С большой долей уверенности можно предполагать, что результаты синтетических исследований будут в дальнейшем востребованы.

Достоверность полученных результатов определяется высоким научным уровнем проведенных исследований, использованием широкого набора физико-химических методов анализа структуры и свойств.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертация Мигулина Д.А. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных им систематических экспериментальных исследований получена новая ациклическая форма полифенилсилсесквиоксана в рамках концепции «зеленой» химии.

По актуальности решаемой проблемы, достоверности, научной и практической значимости результатов, представленная Мигулиным Дмитрием Алексеевичем диссертация «Полиалкил - и полиаминопропилсилоксанысверхразветвлённого строения и системы «ядро-оболочка» на их основе» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (г. Москва), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и положениям паспорта специальности 02.00.06 – Высокмолекулярные соединения, а ее автор Мигулин Дмитрий Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Диссертационная работа Мигулина Дмитрия Алексеевича и отзыв были обсуждены на заседании Лаборатории разработки и исследования

полифункциональных катализаторов (№14), которая является структурным подразделением Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 18 мая 2017 года с приглашением членов Ученого совета ИОХ РАН, научно-исследовательская деятельность которых соответствует тематике диссертации соискателя, протокол заседания № 73.

Заведующий Лабораторией разработки и исследования  
полифункциональных катализаторов (№14)  
д.х.н., проф.

Л.М. Кустов

Кустов Леонид Модестович

Доктор химических наук, профессор по специальности 02.00.15  
«Кинетика и катализ», E-mail: [lmk@ioc.ac.ru](mailto:lmk@ioc.ac.ru), Телефон: +7(499)137-2935

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии  
наук (ИОХ РАН), 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: +7(499)137-29-44, Факс: +7(499)135-53-28,

e-mail: [secretary@ioc.ac.ru](mailto:secretary@ioc.ac.ru)

Подпись доктора химических наук, зав. лаб. Кустова Леонида  
Модестовича заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, кандидат химических наук

**ЗАВЕРЯЮ**  
**УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ**  
**ИОХ РАН. К.Х.Н.**

**И. К. КОРШЕВЦ**



Коршевец И.К.