

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.085.01. на базе Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

аттестационное дело № _____

дата защиты 29.06.2017 г протокол № 11

О присуждении Мигулину Дмитрию Алексеевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация в виде рукописи на тему «Полиалкил- и полиаминопропилсилоксаны сверхразветвлённого строения и системы “ядро-оболочка” на их основе» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите «11» апреля 2017 года, протокол № 6, диссертационным советом Д 002.085.01 на базе Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) 117393 г. Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель, Мигулин Дмитрий Алексеевич, 1986 г.р., в 2012 г окончил Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова по специальности «Химическая технология ВМС». С 2012 по 2016 год обучался в аспирантуре ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, в настоящее время работает там же в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН).

Научный руководитель – доктор химических наук, академик РАН **Музафаров Азиз Мансурович**, директор ФГБУН ИНЭОС им. Несмеянова РАН.

Официальные оппоненты:

Кирилин Алексей Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой «Химии и технологии элементоорганических соединений» имени К.А. Андрианова, Московский технологический университет, г. Москва.

Светличный Валентин Михайлович, доктор химических наук, заведующий лабораторией синтеза новых высокотермостойких полимеров, Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва. Заключение составлено доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов ИОХ РАН Кустовым Леонидом Модестовичем и утверждено директором ИОХ РАН академиком РАН Егоровым Михаилом Петровичем. В положительном заключении указано, что диссертационная работа представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Полученные результаты вносят существенный вклад в полимерную химию и химию элементоорганических соединений, а также в науку о функциональных материалах. В работе решена важная для полимерной науки задача разработки методов синтеза новых архитектурных форм функциональных полиорганосилсесквиоксанов с различными органическими заместителями и регулируемой степенью разветвленности, которые могут быть использованы при создании функциональных материалов в качестве матриц для получения и стабилизации широко востребованных металлических наночастиц. Ряд синтезированных соединений позволяет осуществить систематическое изучение их физико-химических свойств в зависимости от степени

разветвленности и химической природы органических радикалов. В отзыве также содержится ряд замечаний:

1. Было бы интересно получить микрофотографии нанообъектов, которые бы визуальным образом характеризовали молекулярную топологию частиц.
2. Синтезированные сверхразветвленные полиорганосилоксаны, в особенности, полиаминопропилалкоксисилоксаны характеризуются незначительными молекулярными массами и скорее могут быть отнесены к олигомерным структурам.
3. При стабилизации наночастиц железа винилсодержащей матрицей методом металло-парового синтеза не объясняется причина образования на поверхности наночастиц нульвалентного железа оксидной пленки.
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 Крафт назван Крафцем; в методиках употребляются обороты типа «было прикапано», на стр. 46 отсылка на табл. 1 и Рис. 176, которых нет, обсуждение рисунков начинается с Рис. 176 (стр. 46). В тексте имеется неудачная пометка «Ошибка! Источник ссылки не найден»

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва:

1. Отзыв кандидата химических наук, старшего преподавателя кафедры Химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова, Московского технологического университета Мажоровой Н.Г. полностью положительный;
2. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории кремнийорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Щеголихиной О.И. положительный с замечаниями: схемы реакций называются рисунками;

значения средневесовых мол. масс указываются то как $M_w = 800$ и 700 а.е.м.; $800-1000$ а.е.м., а то, как $600-900$ kDa, $M_w \sim 500-1000$ kDa, автор приводит значения только средневесовой мол.массы и полидисперсность, не указывая значения среднечисловых мол.масс;
не всегда удается расшифровка используемых аббревиатур;

3. Отзыв кандидата физико-математических наук, доцента, старшего научного сотрудника лаборатории молекулярной физики полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений РАН Тарабукиной Елены Борисовны положительный с замечанием: определение молекулярных масс объектов сложной молекулярной архитектуры методом ГПХ с использованием линейных стандартов приводит к появлению систематической ошибки. Более целесообразно было бы привлечение к работе абсолютных методов определения молекулярных масс;

4. Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего Лабораторией металлоорганических катализаторов ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН Бочкарёва Леонида Николаевича положительный с замечаниями: на стр. 8 автореферата приведён синтез сверхразветвлённого полиорганосилоксана с аминпропильными группами у атомов кремния, который протекает в среде уксусной кислоты. Неясно, происходит ли взаимодействие кислоты с аминогруппами с образованием аммонийных фрагментов; при описании метода получения полимерной матрицы с наночастицами серебра было бы целесообразно указать, какое количество серебра содержится в композитном материале и как проводилась очистка от побочных продуктов.

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в зарубежных и отечественных научных журналах, входящих в перечень

рецензируемых научных журналов и изданий, получено 2 патента и опубликовано 8 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Migulin D., Synthesis of the first hyperbranched polyorganoethoxysilsesquioxanes and their chemical transformations to functional core-shell nanogel systems / Migulin D., Tatarinova E., Meshkov I., Cherkaev G., Vasilenko N., Buzin M., Muzafarov A. // Polymer International, 2016, 65, pp. 72-83.
2. Amirova, A.I. Solution Behavior of Hyperbranched Polymethylsilsesquioxane with Intramolecular Cycles / A.I. Amirova, O.V. Golub, I.B. Meshkov, D.A. Migulin, A.M. Muzafarov, A.P. Filippov // 2015, Int. J. Polym. Anal. Charact. 2015, 20, pp. 268 –276
3. Amirova A.I., Solution properties of new “core-shell” structured polyorganosilsesquioxanes with two different types of “core-shell” surrounding / Amirova A.I., Golub O.V., Migulin D.A., Muzafarov A.M. // International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2016, 21, 3, pp. 214-220;
4. Vasilkov A.Y., Hybrid materials based on core-shell polyorganosilsesquioxanes modified with iron nanoparticles / Vasilkov A.Y., Migulin D.A, Naumkin A.V., Belyakova O.A., Zubavichus Y.V., Abramchuk S.S., Maksimov Y.V., Novichikhin S.V. Muzafarov A.M // Mendeleev Commun., 2016, 26, pp. 187–190;

Диссертационная работа является логическим продолжением и развитием работ, проводимых в течение ряда лет в ИСПИМ им. Н.С. Ениколопова РАН по тематике синтеза мононатровых солей органоалкоксисиланов и полисилоксановых структур контролируемой молекулярной архитектуры.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается

компетентностью и достижениями соответствующих ученых в областях химии и физики высокомолекулярных соединений, в общем, и кремнийорганических полимеров в частности, а так же металлоорганической химии и катализе.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены существенные результаты, обладающие научной новизной, которые заключаются в следующем:

1. Впервые **синтезирован и охарактеризован** комплекс современных физико-химических методов ряд азот-содержащих мононатровых солей на основе промышленно доступных аминопропилалкоксисиланов, а также полиорганосилсесквиоксаны с контролируемой разветвлённой полимерной структурой и молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка». Показано, что расположение реакционноспособных органических заместителей в структуре полимеров, а также архитектура полимерного скелета влияют на ряд физико-химических свойств получаемых объектов, таких как температура стеклования и способность к связыванию ионов металлов.
2. **Выявлено**, что варьирование условий реакций: скорость нейтрализации мононатровых солей органоалкоксисиланов, количество вводимого блокирующего агента, а так же время проведения реакций, позволяет контролировать молекулярную топологию и архитектуру полимерного скелета в синтезируемых объектах, о чём свидетельствуют спектроскопические данные ^1H - и ^{29}Si - ЯМР, а так же результаты, полученные методами ДСК и ГПХ.
3. В работе **показано**, что полученные структуры обладают способностью к стабилизации металлических наночастиц. С использованием сверхразветвлённых полиаминопропилсилоксановых и винилсодержащих полиметилсесквиоксановых матриц были получены наночастицы нульвалентных Ag и Fe.
4. **Выявлено**, что реакция гидроксида натрия с рядом аминопропилалкоксисиланов является простым и эффективным способом синтеза кремнийорганических алкоксинатровых солей, содержащих

аминогруппы в составе органических заместителей у атомов кремния. Полученные соединения превращаются в мономеры АВ₂-типа и *in situ* используются для получения кремнийорганических объектов с контролируемой архитектурой полимерного скелета.

5. **Разработан** и успешно **осуществлен синтез** новых сверхразветвлённых полиметил-, поливинил-, полиаминопропил- и полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксанов, обладающих большим количеством алкоксильных групп и способных к дальнейшим полимераналогичным превращениям и синтезу на их основе полимеров с контролируемой молекулярной архитектурой.

6. **Синтезированы** и **охарактеризованы** полиорганосилсесквиоксановые наночастицы с молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка» с различным расположением органических заместителей. Показано, что положение лабильно реакционноспособных винильных групп в структурах синтезированных макромолекул влияет на их реакционную способность.

Теоретическая значимость работы заключается в изучении взаимосвязи «структура-свойства» для ряда новых полиорганосилсесквиоксановых структур с различной молекулярной топологией, степенью разветвленности и химической природой органических радикалов. Синтез новых архитектурных форм уже известных полимеров является актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений, что обусловлено появлением при изменении молекулярной топологии полимеров новых уникальных физико-химических свойств. Разработанная в диссертационной работе схема синтеза полиорганосилсесквиоксанов с регулируемыми размерами, степенью ветвления и химической природой ядра-оболочки позволила изучить влияние структуры данного класса кремнийорганических объектов на ряд их физико-химических свойств.

Практическое значение Разработка способов синтеза полиорганосилсесквиоксидов сверхразветвлённого строения является перспективной с точки зрения возможности получения новых высокотехнологичных наноматериалов различных назначений. Функциональные сверхразветвлённые полиорганосилсесквиоксиды благодаря наличию в их структуре у каждого атома кремния органических групп обладают высокой совместимостью со многими органическими полимерными материалами, могут быть использованы для создания органо-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.

В работе показано, что полученные функциональные полиорганосилсесквиоксидные матрицы с молекулярной архитектурой «ядро-оболочка» обладают способностью к стабилизации металлических наночастиц Ag и Fe и образованию широко востребованных неорганических нанобъектов, широко используемых в каталитических, магнитных, радиопоглощающих системах, а также в различных биологических и биомедицинских приложениях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила корректное использование современных физико-химических и физических методов исследования, что обеспечивает достоверность экспериментальных данных и исключает сомнения в правильности и обоснованности выводов диссертанта.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии автора во всех этапах диссертационной работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов. Автором лично выполнена вся синтетическая часть работы, исследованы физико-химические свойства полученных соединений и подготовлены публикации по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии и взаимосвязи выводов.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, соответствует критериям, установленным пунктом 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, и на заседании диссертационного совета, прошедшем 29 июня 2016 г, принято решение присудить Мигулину Дмитрию Алексеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» 14, «против» нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель
диссертационного совета
Д 002.085.01, чл.-корр. РАН

Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Бешенко Марина Александровна

