

## ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора **Измайлова Бориса Александровича** на диссертационную работу Салихова Тимура Ринатовича на тему: «Синтез 1-аза-2-силациклопентанов, аминосилоксанов и полисилоксанмочевин на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Кремнийорганические соединения, содержащие аминоалкильные группы  $\equiv\text{Si-R-NH}_2$ , где R углеводородный фрагмент, нашли широкое практическое применение. Высокая реакционная способность аминогрупп в многочисленных реакциях с другими классами органических соединений определила широкое распространение кремнийорганических соединений с аминоалкильными группами в синтезе поликонденсационных полимеров. При наличии в кремнийорганических соединениях с аминоалкильными группами других функциональных групп (алкоксисилильных, кремнийгидридных, аминосилильных и др.) или реакционноспособных связей у атома кремния ( $\equiv\text{Si-NH-Si}\equiv$ ) синтетические возможности таких соединений существенно расширяются. Разработке методов синтеза новых азотсодержащих кремнийорганических мономеров, олигодиметилсилоксанов с заданным расположением 3-аминопропильных групп в силоксановой цепи, полисилоксанмочевин на их основе и посвящена диссертационная работа Салихова Т.Р.

Научная новизна рецензируемой диссертационной работы состоит в том, что в ней разработан новый способ синтеза 1-аза-2-силациклопентанов с метоксильными и триметилсилоксановыми группами у атома кремния в гетероцикле. Очень важным является доказанный соискателем факт, что 1-аза-2-силациклопентаны, содержащие  $\text{OCH}_3$  и  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  группы у асимметрического атома кремния, способны вступать в реакцию каталитической перегруппировки в присутствии нуклеофильных реагентов с образованием ранее неопisanного 2,2'-оксибис(1-триметилсиллил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана и триметилметоксисилана. Разработан метод синтеза новых олигодиметилсилоксанов с триметилсилоксигруппами у атомов кремния, связанных с концевыми 3-аминопропильными группами, а также олигодиметилсилоксанов с концевыми 1-аза-2-силациклопентановыми группировками.

Реакцией 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата с (3-аминопропил)метоксисиланами и низкомолекулярными (3-аминопропил)силоксанами с заданным содержанием метоксильных групп и триметилсилоксигрупп соискателем синтезирован ряд новых модельных мочеви́н, для которых установлена независимость характера и степени связывания между  $=\text{N-H}$  и  $=\text{C=O}$  группами от структуры кремнийорганического соединения с 3-аминопропильными группами, а также увеличения температуры стеклования синтезированных мочеви́н с увеличением числа триметилсилоксигрупп.

Впервые автором синтезированы сегментированные полисилоксанмочевины с метильными, метоксильными и триметилсилоксигруппами у концевых атомов кремния силоксановых блоков. Установлено, что в полисилоксанмочевинах с триметилсилоксигруппами степень микрофазового разделения наибольшая, а их прочность при растяжении наименьшая.

Практическая ценность диссертационной работы Салихова Т.Р. не вызывает сомнений. Проведенные исследования позволили ему разработать новые рецептуры полисилоксанмочевин для их использования как в качестве компонентов жидкой аэрозольной повязки в регенеративной и реконструктивной медицине, так и в качестве клеев-расплавов в солнечных фотоэлектрических модулях. Предварительные испытания новых продуктов, проведенные автором в ООО «Пента Мед», а также в ООО «Пента-91» (г. Москва) подтвердили возможность использования новых продуктов для указанных целей.

Рецензируемая диссертация состоит из трех основных частей: литературного обзора, результатов и их обсуждения, экспериментальной части.

В литературном обзоре обобщены результаты по синтезу и исследованию свойств низкомолекулярных и высокомолекулярных кремнийорганических соединений с аминоалкильными группами на основе различных кремний и азотсодержащих соединений.

Очевидную многоплановость литературного обзора можно считать оправданной, поскольку она хорошо увязана с общей направленностью и содержанием экспериментальных исследований, изложенных в диссертации. Анализ приведенных литературных данных позволяет автору достаточно обоснованно подойти к выбору объектов и особенно методов исследования в своей работе.

Основное содержание экспериментальной части составляет информация об объектах и методах исследования, выбор которых сделан автором, как уже упоминалось, с учетом тщательного анализа литературных данных. Все исходные вещества достаточно полно охарактеризованы по основным показателям. Обращает на себя внимание широкое использование автором методов ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$ .

Раздел «Результаты и их обсуждение» является основным в диссертации. В нем представлены основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы. Описывается получение автором 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, продуктов переэтерификации (3-аминопропил)три- и (3-аминопропил)диалкоксисиланов триметилсиланолом, а также 1-аза-2-силациклопентаном.

Новые N-триметилсилилированные производные циклических 1-аза-2-силациклопентанов диссертант получает в основном реакцией (3-аминопропил)алкоксисиланов различного состава с гексаметилдисилазаном в присутствии сульфокатионита КУ-23.

Важное место в этих исследованиях занимает изучение возможной соолигомеризации октаметилциклотетрасилоксана с 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии инициатора тетраметиламоний-полидиметилсилоксан- $\alpha,\omega$ -диолята. Автор изучает закономерности протекания этой реакции, доказывает её применимость для синтеза  $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов с выходом более 80%.

Описывается получение автором олигодиметилсилоксанов с аминопропильными группами силанолизом силанов и дисилоксанов, содержащих метокси- и 3-аминопропильную группы, а также синтез олигодиметилсилоксанов с 3-аминопропильными группами из производных 1-аза-2-силациклопентанов.

Новые сегментированные полисилоксанмочевины диссертант получает в основном реакцией 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата с  $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанами при комнатной температуре в среде хлороформа.

В выводах диссертации Салихов Т.Р. в краткой форме подводит резюме выполненной работы, отмечая её результаты как с научной, так и с практической точек зрения.

Не вызывает сомнения, что работа Салихова Т.Р. выполнена на высоком экспериментальном уровне, с привлечением современных методов исследования. Она хорошо оформлена, результаты исследований изложены весьма систематично и им дано убедительное истолкование. Выводы обоснованы и соответствуют проведенным исследованиям.

Научные результаты диссертационной работы Салихова Т.Р. обладают существенной новизной и представляют интерес для специалистов, работающих в области высокомолекулярных соединений и химии элементоорганических соединений и могут быть рекомендованы для использования в ряде организаций: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ИНЭОС РАН, ФГУП ГНИИХТЭОС и др.

Замечаний принципиального характера по научной работе у меня нет. В качестве замечаний по оформлению диссертации можно отметить опiski и ошибки на страницах 10, 31, 56, 62, 108, 116, 119, 130, 132, 142, 153 и на странице 4 автореферата. Однако все эти замечания не носят принципиального характера и не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы, общее впечатление от диссертационной работы Салихова Т.Р. остается положительным.

Представленная к защите диссертация Салихова Т.Р. изложена на 171 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков и 15 таблиц. Состав диссертации традиционен. Она включает введение, литературный обзор, результаты и их обсуждение, экспериментальную часть, выводы, список сокращений и условных обозначений, список литературы из 195 наименований, приложения 1 и приложения 2. Эта работа является законченным

квалифицированным исследованием представляющим большой научный и практический интерес.

Автореферат изложен на 16 страницах, содержит 6 таблиц, 1 рисунок и состоит из разделов «Общая характеристика работы», «Основное содержание работы», «Результаты и их обсуждение», «Выводы» и списка литературы, содержащего 5 ссылок на научные издания автора. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение актуальной, интересной и практически важной научной задачи. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в научно-технических изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертационная работа Салихова Тимура Ринатовича «Синтез 1-аза-2-силациклопентанов, аminosилоксанов и полисилоксанмочевин на их основе» отвечает всем требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и паспорту заявленной специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в части «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности», а её автор Тимур Ринатович Салихов заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» за разработку методов синтеза новых 1-аза-2-силациклопентанов, аminosилоксанов и полисилоксанмочевин на их основе и исследование их свойств.

Официальный оппонент  
Ведущий научный сотрудник лаборатории  
Гетероцепных полимеров Федерального  
Государственного бюджетного учреждения  
науки Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН,  
доктор химических наук, профессор

Подпись Б.А. Измайлова заверяю:  
Начальник отдела кадров ИНЭОС РАН



Б.А. Измайлов

И.С. Овченкова