

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора **Неделькина Владимира Ивановича** 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.

Синтез олигомерных аминосилоксанов представляет собой актуальную задачу в химии высокомолекулярных соединений. Прежде всего, это связано с их ценными свойствами и широким спектром применения в синтезе различного рода блок-сополимеров на их основе, в частности полисилоксанмочевин. Высокая реакционная способность аминогрупп в многочисленных реакциях с другими классами органических соединений определила широкое распространение кремнийорганических соединений с аминоалкильными группами в синтезе поликонденсационных сополимеров обладающих рядом ценных свойств, в частности для компонентов медицинских материалов. Однако существующие методы синтеза карбофункциональных аминосилоксанов связаны с использованием труднодоступных и дорогостоящих мономеров, что существенно ограничивает их практическое применение. Поэтому задачи, поставленные Салиховым Т.Р., обосновывают актуальность его диссертационной работы и направлены на поиск новых эффективных методов синтеза мономерных и полимерных кремнийорганических аминов с использованием более доступных исходных соединений, а также на синтез полисилоксанмочевин, представляющих большой практический интерес.

Диссертационная работа состоит из введения и трех основных глав (обзора литературы, обсуждения результатов, описания экспериментов), заканчивается работа выводами и списком литературы.

Введение посвящено обоснованию актуальности работы, постановке цели и задач, формулировке научной новизны и практической значимости диссертационной работы.

Цель работы состоит в разработке методов синтеза азотсодержащих кремнийорганических мономеров, олигодиметилсилоксанов с различным расположением 3-аминопропильных групп в силоксановой цепи и полисилоксанмочевин на их основе.

Научная новизна диссертационной работы Салихова Т.Р. заключается разработке метода синтеза ранее неописанных гетероциклических соединений 1-аза-2-силациклопентановой структуры с метокси и триметилсилоксигруппами у атома кремния в гетероцикле. Автором доказано протекание реакции каталитической перегруппировки OCH_3 и $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ групп в 1-аза-2-силациклопентанах в присутствии

нуклеофильных реагентов с образованием ранее неопisanного 2,2'-оксибис(1-триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана, который также вступает в соолигомеризацию с органоциклоксилосиланами с участием силоксановой связи. При этом образуются реакционноспособные олигодиметилсилоксаны с 1-аза-2-силациклопентановыми группировками по концам полимерной цепи.

Салиховым Т.Р. синтезирован ряд олигодиметилсилоксанов с метильными, метоксильными и триметилсилоксигруппами у концевых атомов кремния, связанных с 3-аминопропильной группировкой. На их основе получены сегментированные полисилоксанмочевины с метильными, метоксильными и триметилсилоксигруппами у концевых атомов кремния силоксановых блоков, исследована внутренняя морфология сополимеров. Установлено, что в полисилоксанмочевинах с триметилсилоксигруппами степень микрофазового разделения наибольшая, а их прочность при растяжении наименьшая.

Очевидна практическая ценность диссертационной работы Салихова Т.Р., которая состоит в разработке новой методики триметилсилилирования с использованием аллил(амино)гексаметилдисилазана в присутствии сульфокатионитной смолы, что позволило в конечном счете повысить выход дорогостоящего мономера – 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и упростить его синтез в целом. Полученные диссертантом полисилоксанмочевины могут быть использованы в качестве компонентов жидкой аэрозольной повязки в регенеративной и реконструктивной медицине, а также показана перспективность их использования в качестве клеев-расплавов в солнечных фотоэлектрических модулях, что подтверждается предварительными испытаниями, проведенными в ООО «ПентаМед» и ООО «Пента-91».

Первая глава посвящена обзору литературы, состоящему из трех разделов, в которых описаны методы синтеза низкомолекулярных и высокомолекулярных азотсодержащих кремнийорганических соединений и получение на их основе силоксанов с аминоалкильными группами. В третьем разделе обзора особое внимание автор уделяет синтезу и свойствам сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин на основе как кремнийорганических карбофункциональных олигомеров.

Во второй главе диссертационной работы приведены основные результаты и их обсуждение. Данная глава состоит из трех разделов.

В первом разделе автором описывается получение триметилсилильных производных аллиламина для их дальнейшего использования в синтезе 1,3-бис(3-

аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана по реакции гидросилилирования, а также продуктов переэтерификации(3-аминопропил)алкоксисиланов с триметилсиланолом..

Второй раздел обсуждения результатов посвящен синтезу и исследованию свойств N-триметилсилильных производных циклических 1-аза-2-силациклопентанов. Здесь автор синтезирует новые 1-аза-2-силациклопентаны по реакции (3-аминопропил)алкоксисиланов различного состава с гексаметилдисилазаном в присутствии сульфокатионита КУ-23. Важным результатом данного раздела является доказательство протекания реакции каталитической перегруппировки между группами OCH_3 и OSiMe_3 по силоксановым связям в 1-аза-2-силациклопентанах с сохранением циклической структуры.

В третьем разделе диссертационной работы представлена реализация различных подходов к синтезу олигодиметилсилоксанов, содержащих 3-аминопропильные группы, путем силолиза силанов и дисилоксанов, содержащих метокси- и 3-аминопропильную группы, α, ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанами, а также синтез олигодиметилсилоксанов с 3-аминопропильными группами соолигомеризацией 1-аза-2-силациклопентанов и октаметилциклотетрасилоксана.

Четвертый раздел посвящен синтезу модельных силоксанмочевинна основе, синтезированных автором, продуктов переэтерификации (3-аминопропил)три- и диметоксисилановтриметилсиланолом и 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата, а также исследованию зависимости степени водородного связывания между N-H и C=O группами от структуры исходного амина.

В пятом разделе представлены результаты синтеза, исследования свойств и морфологии сегментированных полисилоксанмочевин на основе 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата и синтезированных автором аминифункциональных олигодиметилсилоксанов различной структуры.

Диссертационная работа Салихова Т.Р. выполнена на высоком экспериментальном уровне, с привлечением современных методов исследования, логично, понятно и обосновано изложена, несомненно, обладает научной новизной. Полученные результаты могут быть использованы в ИНЭОС РАН, ИСПМ РАН, ФГУП ГНИИХТЭОС, ОАО «Институт пластических масс им. Г.С. Петрова» и других организациях.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. К сожалению, в диссертации не приведены данные по влиянию полученных Салиховым Т.Р. полисилоксанмочевин на свойства аэрозольных повязок для регенеративной и реконструктивной медицины, а также на свойства клеев-

расплавов, используемых в солнечных фотоэлектрических модулях, о которых идет речь в приложениях 1 и 2.

2. Автором синтезирован ряд полисилоксанмочевин, для которых было бы желательно определить молекулярно-массовые характеристики.
3. В тексте диссертации имеются опечатки на страницах 10, 31, 56, 62, 108, 119, 130, 132, 142.

Однако все указанные недостатки не носят принципиального характера и не снижают высокой оценки диссертационной работы Салихова Т.Р. Эта работа представляет большой научный и практический интерес и является законченным квалифицированным исследованием.

Диссертационная работа Салихова Т.Р. изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка и 11 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 195 наименований, двух приложений. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в научно-технических изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Автореферат диссертации и публикации в полной мере отражают основное содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Салихова Тимура Ринатовича «Синтез 1-аза-2-силациклопентанов, аминосилоксанов 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».

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой «Неорганическая
и аналитическая химия им. Клячко Ю.А.»

Федерального Государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего

образования «Московский государственный
университет технологий и управления
им. К.Г. Разумовского» (ПКУ)
доктор химических наук, профессор

В.И. Неделькин

Подпись В.И. Неделькина заверяю:
заместитель директора департамента
правового и кадрового обеспечения
ФГБОУ ВО «МГУТУ им. К.Г. Разумовского (ПКУ)»

Н.М. Ачмизова

ФГБОУ ВО Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г.
Разумовского (ПКУ)
119049, Москва, ул. Шаболовка, д.14. Тел. (499)236-72-95; E-mail: nedelkinvi@mgutm.ru

Подпись *Ачмизова Н.М.* заверяю

Заместитель директора департамента
правового и кадрового обеспечения
Ачмизова Н.М.

04.09.2015