

№ 12104-292/214,2-16

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук,

академик РАН

М.П. Егоров

« 02 »

2015 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Салихова Тимура Ринатовича

«Синтез 1-аза-2-силациклопентанов, аminosилоксанов и полисилоксамочевин на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых кремнийорганических полимеров, содержащих различные функциональные группы, с целью применения их для получения новых сополимеров. В качестве основного направления работы Т.Р. Салихов решил заняться синтезом новых кремнийорганических мономеров, содержащих аминогруппы и получением на их основе новых кремний содержащих полимочевины и полимочевинуретанов. Известно, что для синтеза полисилоксанмочевин обычно используют олигодиметилсилоксаны с концевыми аминоалкильными группами. Однако их применение существенно ограничено известными сложностями синтеза и высокой стоимостью. С точки зрения автора, наиболее перспективными направлениями в синтезе исходных олигодиметилсилоксанов с концевыми аминоалкильными группами представляются реакции силанолиза 3-аминопропилалкоксисиланов α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанами. Предполагалась также осуществить каталитическую перегруппировку органоциклосилоксанов с новыми типами мономеров 1-аза-2-силациклопентановой структуры.

Поэтому исследования, направленные на повышение эффективности методов синтеза азотсодержащих кремнийорганических мономеров и поиск новых более доступных и дешевых соединений для синтеза олигодиметилсилоксанов с различным расположением 3-аминопропильных групп в силоксановой цепи, а также перспективных для практическо-

го использования полисилоксанмочевин на их основе обосновывает актуальность диссертационной работы Т.Р. Салихова.

Цель диссертационной работы Т.Р. Салихова состоит в разработке методов синтеза новых азотсодержащих кремнийорганических мономеров, олигодиметилсилоксанов с различным расположением 3-аминопропильных групп в силоксановой цепи и полисилоксанмочевин на их основе и поиске областей применения полученных полимеров.

Диссертационная работа изложена на 173 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы, включающего 195 ссылок, двух приложений. Текст диссертации содержит 32 рисунка и 11 таблиц.

В кратком введении отмечена актуальность и перспективность выполняемой диссертационной работы, сформулированы цель исследования и предложены пути решения.

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы и состоит из четырех основных разделов, в которых проведен анализ публикаций по теме диссертации. В первом разделе отражены известные методы синтеза кремнийорганических аминов, во втором – рассмотрены пути синтеза N-триметилсилильных производных органических и кремнийорганических аминов и их химические превращения, а третий раздел посвящен синтезу и свойствам циклических азасиланов. В четвертом разделе особое внимание уделено синтезу и свойствам сегментированных кремнийорганических полимочевин и полиуретанов.

Вторая глава диссертации посвящена обсуждению результатов и состоит из четырех разделов. В первом разделе автором выявлена зависимость выхода продуктов триметилсилилирования аллиламина гексаметилдисилазаном в присутствии различных катализаторов: хлорида аммония, сульфата натрия и сульфокатионитной смолы КУ-23. Показано, что впервые предложенная автором в качестве катализатора сульфокатионитная смола КУ-23 имеет существенные преимущества перед другими ранее используемыми катализаторами. Было установлено, что триметилсилильные производные аллиламина, полученные с использованием КУ-23, не требуют трудоёмкой очистки полученных соединений от примесей солей аммония, и могут быть более эффективно использованы в синтезе 1,3-бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, получаемого по реакции гидросилилирования с Pt-катализатором. Диссертантом проведен синтез ряда новых 1-аза-2-силациклопентанов взаимодействием 3-аминопропилалкоксисиланов и гексаметилдисилазана в присутствии сульфокатионита КУ-23. Структура указанных гетероциклов доказана результатами 2D ЯМР НМВС на ядрах ^1H , ^{29}Si и ^1H - ^{15}N . Автором впервые показано влия-

ние асимметрических центров у атома кремния на характер спектров ЯМР ^1H и ^{29}Si для 1-аза-2-силациклопентанов. Полученные данные позволили автору повысить эффективность и надежность идентификации азасилациклопентанов различного состава и строения. Автором впервые был синтезирован и охарактеризован новый мономер – 2,2'-окси-бис-(1-триметилсилил-2-метил-1-аза-2-силациклопентан) и показана возможность получения полимерных органосилоксанов с концевыми азасилациклопентановыми группами при сополимеризации его с органоциклоксиланами в присутствии нуклеофильных реагентов.

Во втором разделе диссертации автором представлены исследования по синтезу аминофункциональных олигодиметилсилоксанов гетерофункциональной соконденсацией α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанов с 3-аминопропилалкоксисиланами, 3-аминопропилалкокси(триметилсилокси)силоксанами. Автором были удачно подобраны условия селективного проведения процесса, позволяющие синтезировать полиорганосилоксаны с концевыми аминопропильными и алкоксигруппами с использованием промышленных аминопропилалкоксисиланов. Т.Р. Салихов доказал возможность количественного замещения алкоксигрупп у концевого атома кремния на триметилсилоксигруппу реакцией силанолиза триметилсиланолом. Структура всех полученных олигомерных аминосилоксанов исследована методами ЯМР ^1H и ^{29}Si , кислотнo-основным титрованием и ГПХ. Проведены также ранее неизвестные исследования по синтезу олигодиметилсилоксанов с концевыми 1-аза-2-силациклопентановыми группировками, которые при реакции со спиртами образуют олигодиметилсилоксаны с концевыми 3-аминопропильными группами.

Для оценки влияния заместителей у концевого атома кремния на свойства полимочевинорганосилоксанов, а также эффективной идентификации их состава и строения, автором диссертации синтезирован ряд модельных низкомолекулярных мочевиносилоксанов взаимодействием 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата с 3-аминопропилалкоксисиланами и их триметилсилоксипроизводными. Методом ИК-спектроскопии соединений, содержащих различные количества метокси- и триметилсилоксигрупп, исследована способность мочевиновых групп, моделирующих жесткий блок в полисилоксанмочевинах, образовывать между собой водородные связи. Диссертантом было установлено, что частоты полос поглощения валентных колебаний связей N-H и C=O в ИК-спектрах не зависят от строения модельных соединений. Это обстоятельство указывает на отсутствие влияния алкокси- и триметилсилокси групп на межмолекулярное взаимодействие групп N-H и C=O.

Четвертый раздел диссертации посвящен синтезу полисилоксанмочевин, получаемых по реакции 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата с олигодиметилсилоксанами, содержащими концевые 3-аминопропильные группы. Автором проведены исследования

строения полисилоксанмочевин методами физико-механического анализа: ДСК, ТМА, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что степень микрофазового разделения мочевиновых и силоксановых блоков, а также механические свойства образцов зависят от структуры исходных олигомеров. Установлено, что прочность при растяжении полисилоксанмочевин с триметилсилоксигруппами, обладающих наибольшей степенью сегрегации доменов, ниже, чем прочность сополимеров, содержащих только метильные заместители и с менее выраженным разделением фаз. Обнаружено, что с увеличением содержания силоксановой составляющей полисилоксанмочевин степень сегрегации возрастает и размер доменов уменьшается. Для сшитых полисилоксанмочевин наличие поперечных химических связей заметно не влияет на внутреннюю морфологию образцов.

В третьей главе диссертации подробно изложено описание использованных в работе химических реактивов, экспериментальных методик и методов анализа.

Проведенные автором исследования, полученные результаты и выводы являются новыми, достоверными и представляют определенную значимость для науки и производства. Работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, автором выполнен большой объем экспериментальной работы и результаты получены с использованием современных физико-химических методов анализа. Эти результаты представляют научный и практический интерес в области химии высокомолекулярных соединений и могут быть использованы в ФГУП ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», ОАО «Институт пластических масс им. Г.С. Петрова», ФГУП ГНЦ РФ «Всероссийский институт авиационных материалов».

По диссертации Т.Р. Салихова можно сделать следующие замечания:

1. К сожалению, в диссертации и автореферате ничего не говорится об использовании полисилоксанмочевин в регенеративной и реконструктивной медицине, также в качестве клеев-расплавов в солнечных фотоэлектрических модулях (п. 10 выводов). Справедливости ради нужно отметить, что в диссертации приведены два заключения, подтверждающие факты практического применения полученных автором полимеров.
2. В работе можно было бы более подробно охарактеризовать новые модельные мочевиносилосаны, не ограничиваясь только методами ДСК и ИК-спектроскопии.
3. Было бы желательно наряду с термомеханическим анализом полисилоксанмочевин провести динамический механический анализ, что позволило более наглядно показать

изменение механических свойств образцов сополимеров в зависимости от их строения и температуры.

4. В работе встречаются отдельные опечатки.

Однако эти замечания не имеют принципиального значения и не снижают общего положительного впечатления о рецензируемой работе.

Т.Р. Салихов опубликовал две статьи в журналах, которые входят в список журналов, рекомендованных ВАК, а также представил тезисы трех докладов на Международной и Всероссийской конференциях. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации Т.Р. Салихова.

Выводы по результатам работы достаточно обоснованы и полностью соответствуют заявленным целям и задачам.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» (пункт 1 формулы специальности, пункт 2 области исследований).

Считаем, что диссертационная работа Салихова Тимура Ринатовича «Синтез 1-аза-2-силациклопентанов, аминосилоксанов и полисилоксанмочевин на их основе» представляет собой законченную научно-квалификационную работу по своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению удовлетворяет всем требованиям пункту 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатской диссертации и её автор Салихов Тимур Ринатович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании коллоквиума Лаборатории химии полимеров ИОХ РАН «02» сентября 2015 г., протокол № 12.

Отзыв составил

Ведущий научный сотрудник ИОХ РАН

доктор химических наук



А.А. Ярош

Ярош Александр Абрамович

Москва, Ленинский проспект, 47

ИОХ РАН, тел.: 8-499-135-63-79

yar@ioc.ac.ru

Подпись А.А. Яроша удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

Кандидат химических наук



И.К. Коршевец