

ОТЗЫВ

официального оппонента, старшего научного сотрудника
лаборатории высокомолекулярных соединений

Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,

к.х.н. Сапожникова Дмитрия Александровича на диссертационную работу
Нгуена Вана Туана

«СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНО- И МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИХ
ОЛИГООРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Кремнийорганические соединения привлекают все большее внимание исследователей и находят разнообразное практическое использование. Это обусловлено их ценными, а порой уникальными свойствами, включающими термостабильность, морозостойкость, устойчивость к атмосферным воздействиям и т.д. При этом практическое отсутствие токсичности у полисилоксанов обуславливает их успешное применение и в медицине. Так, например, модифицированные метакрилатсодержащими силсесквиоксанами полимерные композиции широко используются в практической стоматологии. Однако возрастающие требования к такого рода материалам ставят перед исследователями новые задачи.

Целью диссертационной работы Нгуена Вана Туана являлся синтез смешанных amino-, метакрилат-, карбоксил-, а также фосфосодержащих олигосилсесквиоксанов с регулируемым соотношением функциональных групп, а также оценка физико-механических характеристик модифицированных ими отвержденных материалов стоматологического назначения.

Диссертационная работа Нгуена Вана Туана изложена на 160 страницах машинописного текста и содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, выводы, список сокращений и условных обозначений, список использованной литературы.

Содержание литературного обзора соответствует тематике диссертационного исследования Нгуена Вана Туана. В нем рассмотрены и проанализированы результаты работ в области синтеза и модификации олиго- и полиорганосилсесквиоксанов, в том числе особое внимание уделено соединениям с амино- и метакрилатсодержащими группами. Диссертантом обобщены сведения 182 источников, при этом значительную долю составляют работы, опубликованные за последние два десятилетия. На основании проведенного анализа литературы Нгуен Ван Туан пришел к заключению, что достигнутые в области функциональных олигосилсесквиоксанов успехи открывают широкие возможности для продолжения исследований в данной области и синтеза новых соединений с еще более универсальными свойствами.

В начале своего исследования Нгуен Ван Туан показал возможность использования метода ацидогидролитической сополиконденсации органоалкоксисиланов в синтезе кремнийорганических соединений с различной долей метакрилатных групп. Автором апробированы различные диорганодиалкоксисиланы, а также их соотношение, при этом, в результате проведенных исследований доказано формирование силоксановых и силсесквиоксановых фрагментов.

Диссертантом была предпринята попытка синтеза аминоксодержащих олигоорганосилсесквиоксанов методом ацидогидролитической поликонденсации в присутствии муравьиной кислоты, однако, в данном случае установлено протекание побочных реакций с образованием формамидных фрагментов. В дальнейшем, синтез аминоксодержащих

олигоорганосилсесквиоксанов осуществляли методом гидролитической поликонденсации.

Автором выполнены значительные исследования в области гидролитической (со)поликонденсации 3-аминопропилтриметоксисилана с фенилтриметоксисиланом, 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом, а также (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисиланом, установления строения получаемых соединений, поиска оптимальных условий синтеза желаемых структур, а также изучения и доказательства протекания тех или иных побочных реакций между различными функциональными группами.

Полученные результаты позволили расширить существующие представления о реакции Михаэля, распространив ее на взаимодействие аминопропильных и метакрилоксипропильных групп, связанных с атомами кремния.

Взаимодействием малеинового ангидрида с 3-аминопропилтриэтоксисиланом был осуществлен синтез его мономалеамидного производного, гидролитической сополиконденсацией которого с 3-метакрилоксипропилтриметоксисиланом получены новые олигосилсесквиоксаны, содержащие одновременно карбоксильные и метакриловые группы. Автор доказывает образование малеимидного цикла при гидролитической поликонденсации олигосилсесквиоксанов с малеамидокислотными группами в воде при 100°C, что интересно, т.к. известна гидролитическая неустойчивость ароматических полиимидов с пятичленными имидными циклами.

Стоит отметить, что Нгуен Ван Туан выполнил большую экспериментальную и аналитическую работу, логичным продолжением которой стало изучение возможности использования ряда образцов олигометакрилоксипропилсилсесквиоксанов в модификации базовой стоматологической композиции. Было установлено, что введение

синтезированных автором модификаторов до 2 раз повышает механические характеристики отвержденного пломбировочного материала при существенном уменьшении усадки, водопоглощения и водорастворимости, что, несомненно, имеет большой практический потенциал.

Диссертационная работа Нгуена Вана Туана является законченным исследованием, выполненным на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследований: ЯМР-спектроскопии, лазерной масс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии, а также современных методов исследования физико-механических свойств композитов.

Полученные автором научные результаты обладают существенной новизной и представляют интерес для специалистов, работающих в области элементоорганических и высокомолекулярных соединений.

Автореферат диссертации изложен на 16 страницах, текст автореферата достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике. Однако стоит отметить отсутствие в нем значительной доли полученных автором результатов (пункты 3.2, 3.3, 3.4, 3.7, 3.8 и 3.10 обсуждения результатов в диссертации), что, вероятно, связано с ограничением по объему автореферата.

В качестве замечаний следует отметить следующее:

В литературном обзоре диссертации:

1) На странице 13 диссертант указал, что «По сравнению со стадией гидролиза процесс конденсации протекает очень медленно [24].», но на странице 15 диссертант описывает следующее: «Энергетический барьер для первой стадии (уравнение 9), как было предсказано, является самым высоким, а также оказывается выше, чем барьеры для последующих стадий конденсации [45]». Не выглядят ли данные утверждения противоречивыми и как это можно объяснить?

2) На стр. 15 автор пишет: «Kudo и Gordon [44] провели теоретическое исследование механизма гидролиза трихлорсилана (HSiCl_3) с образованием тригидроксисилана (HSi(OH)_3) (уравнение 9)». Однако в уравнении 9 указана схема получения дихлорсиланола.

3) Стр. 21: «Реакцией гидросилилирования может быть получены различные октасилсесквиоксаны $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ с содержанием от одной до восьми модифицированных групп [68]». Данное предложение не согласовано.

В экспериментальной части:

1) В описании ^1H ЯМР-спектра автор указывает на синглеты протонов «1,75 (с, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 3,65 (с, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$)», что, исходя из обозначенных протонов, сомнительно.

2) Есть некоторые неточности в тексте. На стр. 49, 51 и 52 автор пишет: «получая белого порошка», «получая прозрачного жидкого масла», «содержит 0,01 моль группа $\sim\text{NH}_2$ ».

В результатах и обсуждении диссертации:

1) В тексте на стр. 61 автор пишет: «Кривые ГПХ силсесквиоксан-силоксановых олигомеров имеют унимодальный характер». Однако не приводится ни одной кривой ГПХ, подтверждающей это утверждение.

2) В тексте на стр. 62, а также в таблице 1 (стр. 56) диссертант представляет лишь полученные значения среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс полученных олигомеров, но никак не обсуждает характер их изменения в зависимости от стехиометрического соотношения реагентов в реакционной смеси и природы исходных силанов.

3) Стр. 65 при описании углеродного ЯМР-спектра (рисунок 9) автор пишет: «а также слабоинтенсивные сигналы протонов».

4) Стр. 71, рисунок 14: «после промывки гидроксидом калия».

5) Стр. 72: «после обработки щелочным раствором происходило бы исчезновение сигнала метиленовых протонов с δH 3,2 м.д. (предполагаемого

в), а интегральная интенсивность сигнала δH 3,2 м.д. (з) становилась бы равной». В первом случае речь идет о протонах при 2,9 м.д.

6) Стр. 77: «ПОССО с фенильными заместителями у атома кремния (ПФССО) характеризуются высокой термостойкостью, растворимостью в широком спектре органических растворителей и хорошие электроизоляционные свойства». Предложение не согласовано.

7) Стр. 80: «от моли силанов».

8) Вопрос к результатам, представленным на стр. 90: Насколько технологично использование смеси ПАПФССО и ЭД-20, если гелеобразование происходит уже на стадии смешения компонентов?

9) Стр. 91-92: В разделе 3.6 автор описывает результаты работ, которые ранее были представлены в литературном обзоре [72 - 102], а также рассматриваются новые публикации [159-166], которые, как мне кажется, было бы корректнее отразить в литературном обзоре.

10) Стр. 95: в последнем абзаце дважды пишется «по уравнения».

11) Стр. 99: «Вышеизложенное позволяет прийти к заключению об участии двойной связи метакриловой группы с аминопропильной группой по уравнения 63». Предложение не согласовано.

12) Стр. 107: «Сигналы протонов побочных продуктов присутствуют в области 2,80 м.д. (-СН-, и); 3,22 м.д. (-СН₂-, ж); 1,13 м.д. (-СН₃, к) совпадать с местом (н); 4,07 м.д. (-СН₂-, м); 2,56 м.д. (-СН₂, з) совпадать с местом (д) (рисунок 31)». Словосочетание «совпадать с местом» некорректное.

13) Стр. 110: «мы также будем наблюдать спектральную передачу сигналов». Неудачное выражение.

14) Стр. 113, таблица 11: вместо ароматический автор пишет: «С–Н, ароматный» и «С=C, ароматный».

15) Стр. 119: на ЯМР-спектре, представленном на рисунке 38, в формулах полученных соединений буквой ζ обозначены протоны фрагмента

малеиновой кислоты и протоны пропильной группы, кроме того буквой *a* обозначены неравнозначные протоны фенильного кольца.

16) Стр. 120-121: «а также сигналы углерода малеиновой кислоты группы». Лишнее слово.

17) Стр. 129: «является одним из основных недавних исследовательские тенденции». Несогласованные окончания слов.

Выводы:

- 1) Стр. 137, вывод 6: словосочетание «более чем в 1.25 - 1.75» лучше было заменить на конкретный диапазон увеличения механической прочности.

Однако приведенные замечания не касаются существа и объема выполненной работы, достоверности полученных результатов и не снижают ее высокую научную и практическую значимость.

Основные положения диссертации опубликованы в 3 отечественных химических журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science.

Заявленная Нгуеном Ваном Туаном в диссертации «Синтез и превращения аминок- и метакрилатсодержащих олигоорганосилсесквиоксанов» научная новизна является обоснованной.

Считаю, что диссертационная работа Нгуена Вана Туана «Синтез и превращения аминок- и метакрилатсодержащих олигоорганосилсесквиоксанов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой получены новые научные результаты, имеющие существенное значение в области элементоорганических и высокомолекулярных соединений, а именно синтезированы новые олигомерные силсесквиоксаны, сочетающие метакриловые, аминокпропильные и карбоксильные функциональные группы, а также диорганосилоксановые фрагменты, и показана высокая эффективность

использования указанных олигомеров в модификации полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения в части «синтеза многофункциональных полимеров и композитов», а также в части 2 «Области исследований»: «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров». Она выполнена на высоком научном уровне и отвечает требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (ред. от 29.05.2017), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Официальный оппонент
старший научный сотрудник
лаборатории высокомолекулярных соединений
Института элементоорганических соединений
имени А. Н. Несмеянова

Российской академии наук,
кандидат химических наук

 Сапожников Дмитрий Александрович

Подпись Сапожникова Д.А. заверяю

ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н.

Гулакова Елена Николаевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Почтовый адрес: 119334, ул. Вавилова, 28

Телефон: +7 499 702 58 70 (доб.: 1176) E-mail: ssddaa@ineos.ac.ru