

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ



Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического  
синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук  
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20

Эл. почта: [tips@ips.ac.ru](mailto:tips@ips.ac.ru); <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;

ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

26.08.2025 № 12103-65/2171.1-102-23

На № ЕХ-16.03/2098 от 07.05.2025

Председателю диссертационного  
совета РХТУ.2.6.05 РХТУ  
имени Д. И. Менделеева  
профессору, доктору химических  
наук С. Н. ФИЛАТОВУ

125047, г. Москва, Миусская  
площадь, д.9

Глубокоуважаемый Сергей Николаевич!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) направляет отзыв ведущей организации по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Агеенкова Александра Дмитриевича на тему «Эвгенолсодержащие олигосилсесквиоксаны и покрытия на их основе» по научной специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Приложение: на 8 стр. в 2 экз.

и.о. директора

К.И. Дементьев



Исполнитель: Голубева Ю.М.

Тел. 84959544275

[golubeva@ips.ac.ru](mailto:golubeva@ips.ac.ru)

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Института нефтехимического синтеза  
имени А.В. Топчиева  
Российской академии наук



к.х.н. Дементьев К.И.

подпись

«26» 08 2025 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
на диссертационную работу **Агеенкова Александра Дмитриевича** «Эвгенолсодержащие олигосилсесквиоксаны и покрытия на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7.

#### Высокомолекулярные соединения

Химия кремнийорганических соединений представляет собой одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной полимерной химии. Особую значимость в этой области приобретает направленная модификация структуры силоксанов за счет введения различных органических функциональных групп, что позволяет целенаправленно управлять их физико-химическими свойствами и эксплуатационные характеристики получаемых на их основе материалов.

В контексте принципов устойчивого развития и общей ориентации экономики к внедрению энерго- и ресурсосберегающих технологий особый интерес для функционализации кремнийорганических соединений вызывает использование сырья растительного происхождения, в частности эвгенола.

Благодаря известному уникальному сочетанию свойств эвгенола (антиоксидантных, противомикробных, термостабильных) и силоксановых связей, модифицированные

эвгенолом силиконы находят применение в создании высокотехнологичных материалов. К их числу относятся биосовместимые стоматологические композиты, огнезащитные покрытия, антикоррозионные материалы и адгезивы, что определяет их востребованность в медицине, промышленности и других областях науки и техники.

Однако существующие методы введения эвгенола в структуру кремнийорганических соединений, такие как гидросилилирование и реакция Пирса-Рубинштейна, обладают существенными ограничениями. В первом случае требуется применение дорогостоящих и не всегда эффективных металлокомплексных катализаторов, а во втором – использование чувствительных к влаге борсодержащих L-кислот. Эти факторы снижают эффективность, технологичность и экономическую целесообразность процессов модификации, что подчеркивает необходимость разработки альтернативных синтетических подходов для реализации этих задач.

С учетом вышеизложенного **актуальность** диссертационного исследования Агеенкова А.Д. **представляется очевидной**. Основная научная ценность работы заключается в решении двух взаимосвязанных задач: во-первых, в использовании новых синтетических стратегий модификации кремнийорганических соединений эвгенольными фрагментами, и во-вторых, в комплексном исследовании влияния нового органического заместителя при атоме кремния, а также параметров поликонденсационного процесса на ключевые характеристики формирующихся силесквиоксановых олигомеров – их архитектуру, и молекулярные характеристики, а также комплекс эксплуатационных и функциональных свойств, определяющих практическое приложение в качестве гибридных адгезионных стойких к коррозии покрытий.

**Структура диссертационной работы и ее содержание.** Диссертационная работа имеет традиционное построение, и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений и обозначений и списка использованных источников (249 наименований). Диссертация изложена на 163 страницах, и включает 46 рисунков, 32 схемы и 13 таблиц.

*Во введении* автором сформулированы актуальность работы, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, личный вклад автора и сведения о публикациях и апробации работы. Обоснован выбор объектов исследования.

*В литературном обзоре* автор подробно рассматривает реакционную способность, и способы функционализации эвгенола. Отдельная глава посвящена функционализации кремнийорганических соединений эвгенолом, в которой в том числе рассмотрены практические применения. Рассмотрены также и особенности синтеза



олигоорганосилсесквиоксанов, в частности параметрическое влияние условий поликонденсации и природы органического заместителя при атоме кремния на структуру и состав формирующихся олигомеров. Наконец, автор рассматривает аспекты совместимости кремнийорганических и эпоксидных полимеров, что является важным для создания гибридных материалов. Литературный обзор оканчивается выводами, в которых нашли отражение постановка цели и задач диссертационного исследования.

*Обсуждение результатов* состоит из четырех подразделов, посвященных синтезу мономера по реакции свободнорадикального гидротиилирования эвгенола и 3-меркаптопропилтриметоксисилана с использованием фото- и термических инициаторов; синтезу олигомеров на основе функционализированного эвгенолом триалкоксисилана традиционными способами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации, и установлению влияния таких параметров как фазовый состав и pH среды при гидролитической поликонденсации, а также концентрация исходного мономера в системе, продолжительность синтеза и температура реакции при ацидогидролитической поликонденсации на состав, строение и свойства олигомеров, что позволяет управлять структурой и молекулярными характеристиками олигомеров; исследованию температурных переходов новых олигомеров и их реокинетике отверждения за счет поликонденсации до более глубоких степеней; изучению новых гибридных эпоксикремнийорганических композиций, их совместимости и температурных переходов, а также особенностям формирования адгезионных покрытий на их основе, и функциональные свойства последних.

Автором был разработан эффективный одностадийный метод введения в органотриалкоксисилан фрагментов эвгенола, заключающийся в свободнорадикальном УФ-инициированном гидротиилировании, исключаящий стадии выделения и очистки целевого соединения. Исследование кинетических закономерностей гидротиилирования и структуры образующегося соединения позволило установить, что инициированная 2-гидрокси-2-метилпропиофеноном реакция протекает региоселективно с практически количественным выходом ( $\gamma > 98\%$ ) при эквимольных соотношениях прекурсоров.

В то же использование альтернативного термического инициатора АИБН является наиболее технологически предпочтительными для радикальных процессов, однако не приводило к образованию тиоэфирной связи между эвгенолом и триалкоксисиланом. Для решения этой задачи автором была продемонстрирована возможность реализации термоинициированного процесса посредством блокирования фенольных групп эвгенола по реакции Пирса-Рубинштайна с последующим эффективным гидротиилированием триалкоксисиланом.

Далее автор изучил влияние рН среды при гидролитической поликонденсации функционализированного эвгенолом триалкоксилана на состав и строение олигомеров. Было установлено, что использование в качестве катализатора водного аммиака ( $\text{pH} > 7$ ) приводит к формированию преимущественно структур лестничного  $\text{T}_6\text{D}_4$ ,  $\text{T}_8\text{D}_3$  и каркасного  $\text{T}_8$ ,  $\text{T}_{10}$ ,  $\text{T}_{12}$  строения с практически количественной степенью поликонденсации  $\alpha = 2.94$ ; использование в качестве катализатора соляной кислоты ( $\text{pH} < 7$ ) приводит к формированию структур преимущественно типа «открытый каркас»  $\text{T}_4\text{D}_2$ ,  $\text{T}_6\text{D}$ ,  $\text{T}_6\text{D}_2$ ,  $\text{T}_8\text{D}$  ( $\alpha = 2.66$ ); а в отсутствие катализатора формируется гомологичный ряд  $\text{T}_m\text{D}_p$  ( $m = 2 \div 4$ ,  $p = 3 \div 6$ ) бициклического строения с высоким содержанием силанольных групп.

Продемонстрирована также и возможность управления структурой и молекулярно-массовыми характеристиками олигомеров посредством изменения таких параметров как концентрация исходного силана, продолжительность синтеза и температура реакции при гидролитической поликонденсации в активной среде. Установлено, что объемный органический заместитель при атоме кремния приводит к снижению скорости ацидогидролитической поликонденсации ввиду стерических затруднений, в результате чего она приобретает квазиравновесный характер в промежутке времени от 6 до 12 часов и от 24 до 48 часов продолжительности синтеза. Показано, что наиболее значимым параметром, влияющим на степень конденсации при ацидогидролитической поликонденсации, является температура реакции, снижение которой со  $117^\circ\text{C}$  (кипение уксусной кислоты) до  $95^\circ\text{C}$  позволяет достичь высокой степени конденсации  $\alpha = 2.79$  олигомера.

В следующем разделе автор исследовал температурные переходы новых олигомеров, их термическую стабильность и реокинетику отверждения. Показано, что синтезированные олигомеры характеризуются высокой сегментальной подвижностью и находятся в высокоэластическом состоянии при стандартных условиях ( $T_g = \text{от } -5 \text{ до } -10^\circ\text{C}$ ), а их термостабильность в инертной атмосфере является умеренной  $TG_{5\%} = \text{от } 293 \text{ до } 327^\circ\text{C}$ . Установлено, что синтезированные олигомеры способны отверждаться за счет поликонденсации до более глубоких степеней при повышенных температурах ( $> 150^\circ\text{C}$ ), о чем свидетельствует пересечение модулей  $G'$ ,  $G''$  на реокинетических зависимостях.

Наконец последний раздел посвящен получению гибридных органо-неорганических композиций и адгезионных покрытий на их основе. Установлена молекулярная совместимость новых силсесквиоксановых олигомеров с коммерчески доступной эпоксидной смолой ЭД-20 во всем концентрационном диапазоне в градиенте температур от  $25$  до  $130^\circ\text{C}$ . Примечательно, что новый силсесквиоксанный олигомер и



ЭД-20 способны отверждаться аналогично известным эпоксидно-фенольным композициям как при повышенной температуре  $>150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , так и при комнатной температуре без введения дополнительных катализаторов (оснований Манниха, меркапто-соединений и др).

Показана также и возможность управления эксплуатационными характеристиками и функциональными свойствами адгезионных покрытий за счет варьирования концентрации исходных олигомеров в рассматриваемой модельной системе. Установлено, что адгезионные покрытия на основе эпоксикремнийорганической композиции, содержащей 60 мас.% нового силсесквиоксанового олигомера способны эффективно защищать от коррозионных процессов стальные подложки (глубинный показатель коррозии защищенной стали 08пс  $< 0.005$  мм/год при толщине покрытия 10-14 мкм). Кроме этого автором было установлено, что основной вклад в свободную энергию поверхности покрытий вносит именно дисперсионная составляющая ( $29.2\div 29.6$  мДж/см<sup>2</sup>), а сами покрытия могут быть охарактеризованы как ограниченно гидрофобные (контактный угол  $82\div 96^{\circ}$ ).

*В экспериментальной части* подробно приведена информация об используемых в диссертационном исследовании реагентах и материалах, методиках синтеза необходимых соединений и получения композиций и покрытий, а также описана методология и режимы инструментальных методов исследования.

*В заключении* изложены основные результаты исследования, отличающиеся своей логичностью, и не противоречащие здравому смыслу.

Представленный автореферат диссертации отражает ключевые аспекты диссертационного исследования. Результаты работы опубликованы в трех статьях в журналах, индексируемых в международных базах Web of Science, Scopus и др. Опубликованные статьи отражают основные результаты диссертационного исследования.

**Научная новизна, практическая и теоретическая значимость** не вызывают сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение:

- по реакции УФ-инициированного гидротииолирования впервые синтезирован и охарактеризован мономер S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтри-метоксисилан;
- на основе синтезированного мономера способами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации впервые синтезированы и охарактеризованы олиго-S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилсилсесквиоксаны;

- изучено влияние органического заместителя при атоме кремния в S-[(п-гидрокси-м-метокси)фенилпропил]меркаптопропилтриметоксисилане и условий его поликонденсации на строение и свойства образующихся олигосилсесквиоксанов;
- на основе синтезированных олигомеров впервые получены и охарактеризованы ненаполненные гибридные эпоксикремнийорганические композиции и покрытия.

**Достоверность результатов** подтверждается современными физико-химическими методами исследования, апробацией результатов на конференциях с международным участием, а также публикациями в авторитетных научных изданиях, среди которых журналы *Polymers*, *ChemistrySelect* и *Известия академии наук. Серия химическая*.

Стоит отметить, что диссертационное исследование носит систематический подход и отличается своей комплексностью, затрагивая полный цикл разработки адгезионных покрытий – от синтеза мономера, до формирования покрытий и исследования их функциональных свойств, что соответствует п.2 («Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм»), п.4 («Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов»), п.9 («Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники») направлений исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения».

**По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие вопросы и замечания:**

1. Диссертант отмечает, что при проведении реакции гидротиирования с использованием АИБН образование сульфидной связи в результате взаимодействия аллильной группы эвгенола с меркапто-группой 3-МПТМС не наблюдается, равно как не фиксируется и расходование указанных функциональных групп. В диссертации данный результат объясняется взаимодействием образующихся радикалов с гидроксильной группой эвгенола и их последующей деактивацией. Однако подобная интерпретация не согласуется с известным радикальным механизмом аналогичной реакции, протекающей под действием УФ-облучения, и требует дополнительных пояснений.



2. В разделе, посвящённом исследованию совместимости компонентов модельной системы методом интерферометрии оптического клина, на микрофотографиях интерференционных картин диффузионной области бинарной смеси ЭОСС÷ЭД-20 (рис. 39) наблюдаются чёрные точки. По мнению диссертанта, они обусловлены наличием нерастворимых частиц в ЭОСС, так называемых микрогеликов. Возникает вопрос: определялись ли размеры этих микрогеликов и проводилась ли фильтрация растворов ЭОСС для их удаления перед использованием?
3. Исследовалась ли стабильность разработанных кремнийорганических защитных покрытий во времени и при выдерживании их при различных температурах?
4. Экспериментальная часть в некоторых случаях представлена недостаточно подробно. Так, например, отсутствуют данные о выходах (в граммах или процентах) синтезированных прекурсоров и продуктов на их основе, процедуры выделения и очистки описаны не для всех соединений. Также для ряда прекурсоров и олигомеров желательно было бы привести спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР и масс-спектры.

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Агеенкова А.Д. и научную значимость проведенного исследования.

**Полученные в диссертационной работе результаты** могут быть полезны для специалистов, работающих в области высокомолекулярных соединений и полимерных композиционных материалов различных отраслей науки техники: ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» РАН, ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН, АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» и другие.

#### **Заключение по диссертационной работе**

Диссертационное исследование Агеенкова Александра Дмитриевича «Эвгенолсодержащие олигосилсесквиоксаны и покрытия на их основе» представляет собой завершённое научное исследование, соответствующее требованиям паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения» (п. 2, 4, 9) и полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа «Эвгенолсодержащие олигосилсесквиоксаны и покрытия на их основе» отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103



ОД, а ее автор Агеенков Александр Дмитриевич **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения».

Доклад Агеенкова А.Д. был заслушан и обсужден на заседании секции Ученого Совета ИНХС РАН по высокомолекулярным соединениям. Протокол №5 от 25.08.2025.

Отзыв подготовили:

К.х.н. (02.00.06/1.4.7) с.н.с. лаб.

№10 «Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений»

Алентьев Д.А.

Д.х.н. (05.17.18/2.6.15) проф.

в.н.с. лаб. №29 Мембранного материаловедения

Алентьев А.Ю.

Подписи к.х.н., с.н.с. Алентьева Д.А.

Проф., д.х.н., в.н.с. Алентьева А.Ю.

Ученый секретарь ИНХС РАН,

доктор химических наук, доцент



Костина Ю.В.

**Контакты ведущей организации:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел. +7(495) 955-42-01

E-mail: [director@ips.ac.ru](mailto:director@ips.ac.ru)