

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Добрынина Михаила Валерьевича на тему: «Комплексы платиновых металлов как катализаторы вулканизации и люминесцентные наполнители полисилоксанов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Добрынина Михаила Валерьевича посвящена поиску новых катализаторов вулканизации полисилоксанов как альтернативы коммерчески доступному катализатору Карстедта, а также комплексов, сочетающих каталитическую активность в реакции гидросилилирования и люминесцентные свойства для получения фотолюминесцирующих силиконовых резин. Силиконовые резины в последнее время востребованы в самых различных областях: они находят применение в создании защитных покрытий, форм для литья, бытовой утвари, имплантатов и др. Широко используемый для целей сшивки полисилоксанов на основе реакции гидросилилирования катализатор Карстедта обладает рядом недостатков – гиперреактивностью, что приводит к усложнению контроля процесса вулканизации и ухудшению качества резины, также относительно малой устойчивостью на воздухе. Поэтому проблема создания недорогих доступных катализаторов, позволяющих проводить вулканизацию в легко контролируемых условиях и получать резины высокого качества с заданными свойствами остается актуальной. Следует также отметить, что создание силиконовых резин с полезными свойствами, например, люминесцентными, расширяет возможности применения этих полимеров. Решаемая в рамках данной диссертационной работы задача создания катализаторов вулканизации, одновременно обеспечивающих люминесцентными свойствами образующиеся резины, является несомненно оригинальной и открывает новые возможности для получения полезных материалов на основе силиконовых резин.

Диссертационная работа состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор, обсуждение собственных результатов, экспериментальная часть и заключение. Во введении обоснованы актуальность, новизна и практическая значимость работы, представлены цель и задачи исследования, приведены основные результаты работы. В литературном обзоре рассматривается реакция гидросилилирования, ее механизм и основные группы катализаторов, отдельно обсуждаются особенности гидросилилирования полисилоксанов, а также пути создания люминесцирующих полимеров. Обсуждение результатов включает четыре подраздела. В каждом из подразделов рассмотрена каталитическая активность четырех групп комплексов благородных металлов (платины, иридия и родия) в отношении сшивки полисилоксанов и обсуждаются свойства образующихся резин. Экспериментальная часть содержит описание методов исследования, процедуры вулканизации и основных параметров продуктов.

В рамках диссертационного исследования диссертантом предложены фенилпиридиновые комплексы иридия(III) как катализаторы гидросилилирования винил- и гидридсодержащих полисилоксанов при повышенных температурах (150–180 °С),

позволяющие получать люминесцирующие силиконовые резины. Также показано, что люминесцирующие фенилпиридиновые комплексы платины(II) способны катализировать вулканизацию полисилоксанов при повышенных температурах, при этом образуются люминесцирующие силиконовые резины, спектры эмиссии которых практически совпадают с таковыми спектрами исходных катализаторов. Нитрильные и диалкилцианамидные комплексы платины(II) разной геометрии исследованы как катализаторы гидросилилирования винил- и гидридсодержащих полисилоксанов и установлено, что эти катализаторы активны в интервале температур 20–80 °С, стабильны на воздухе и, в отличие от процессов с катализатором Карстедта, не требуют введения ингибитора для получения качественных силиконовых резин. Показано, что 1,3-дикетонатные комплексы родия(I) катализируют реакцию гидросилилирования полисилоксанов при комнатной температуре. Для всех четырех групп катализаторов установлена зависимость каталитической активности от лигандного окружения и геометрии комплекса. Так, среди иридиевых комплексов наиболее активны комплексы, содержащие один изоцианидный лиганд, среди нитрильных комплексов платины большую активность проявили *cis*-изомеры, объемные заместители в составе лигандов комплексов родия(I) уменьшают каталитическую активность комплексов.

Практическая ценность работы состоит в том, что автором предложены фенилпиридиновые комплексы платины и иридия как катализаторы гидросилилирования полисилоксанов, обеспечивающие получение фотолюминесцирующих силиконовых резин, и предложенный метод вулканизации полисилоксанов может быть использован для получения защитных покрытий с контролируемой за счет люминесценции толщиной слоя.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов физического и физико-химического анализа и фотофизических исследований, наличием обширного экспериментального материала, глубоким и грамотно проведенным анализом экспериментальных данных, выполненным на высоком научном уровне.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

На стр. 16 указано, что механизм Chalk-Harrod не объясняет образование винилсиланов, в отличие от модифицированного механизма. На Рис. 3 (схема двух механизмов) не указано, как второй механизм может приводить к винилсиланам, такое пояснение было бы желательным.

В разделе 1.1 обзора литературы приведены формулы почти всех обсуждаемых катализаторов, но нет схем гидросилилирования, иногда этого не хватает.

Стр. 32. Утверждается, что введение электронодонорных лигандов (NHC) понижает активность платиновых катализаторов гидросилилирования. Желательно дать пояснение, почему так происходит.

На стр. 50 и 58 утверждается, что катализаторы Ir-4 и Ir-5 менее активны, потому что «два изоцианидных лиганда в их структуре создают стерические препятствия для реализации каталитического цикла». При этом не доказано, что эти лиганды сохраняются в составе комплекса в условиях каталитической реакции (как это доказано для

платиновых комплексов в следующем разделе). Скорее всего комплексы иридия претерпевают какие-то превращения. Об этом свидетельствует высокая температура проведения вулканизации (150–180 °С), наблюдаемые далее различия в спектрах эмиссии для исходных комплексов и силиконовых резин. Возможно, наблюдаемая меньшая активность связана с разной термической устойчивостью комплексов и, например, бис-изоцианидные комплексы сильнее разлагаются до металлического иридия (наблюдали ли образование металла после вулканизации в образцах?) или других соединений.

Стр. 57. Из приведенных данных следует, что менее активный катализатор Ir-5 обеспечивает большую степень сшивки в продукте. Можно ли дать пояснение, сразу взаимосвязь не ясна.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Добрынина М.В. является законченным и целостным научным исследованием.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в международных реферируемых журналах, таких как *ACS Applied Polymer Materials*, *Journal of Catalysis*, *Catalysis Science and Technology*, *Molecules*. Получено два патента на способ вулканизации полисилоксанов. Результаты представлены на всероссийских и международных конференциях.

Диссертация Добрынина М.В. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований предложены новые катализаторы вулканизации полисилоксанов, в том числе для получения люминесцирующих силиконовых резин, на основе комплексов платины, иридия и родия. Установлены закономерности проявления каталитической активности комплексами в зависимости от лигандного окружения металлоцентра и геометрии комплексов.

Диссертация Добрынина Михаила Валерьевича на тему: «Комплексы платиновых металлов как катализаторы вулканизации и люминесцентные наполнители полисилоксанов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Добрынин Михаил Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

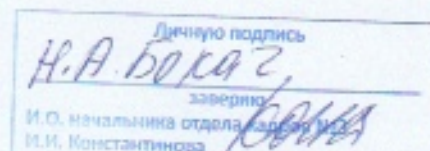
Член диссертационного совета
Доктор химических наук,
профессор кафедры
физической органической химии
Института химии СПбГУ

03.12.2021

Дата



Бокач Надежда Арсеньевна



03.12.2021