

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Гойхмана Михаила Яковлевича 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.

Диссертация М.В. Добрынина «Комплексы платиновых металлов как катализаторы вулканизации и люминесцентные наполнители полисилоксанов» изложена на 111 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, четырех глав с обсуждением результатов, экспериментальной части, выводов, приложений и списка использованной литературы. Работа, включает 12 таблиц, 73 рисунка. Список литературы включает 162 источника.

В диссертации разработан метод получения силиконовых резин методом гидросилилирования в присутствии катализаторов на основе платиновых металлов и показаны возможности применения этих полимеров в качестве люминесцентных материалов, обладающих важными в практическом отношении свойствами. Разработанный автором подход состоит в использовании катализаторов на основе комплексных соединений иридия(III), платины(II) и родия(I) с лигандами различной природы для управления свойствами полимеров, что позволяет эффективно регулировать деформационно-прочностные, термические и люминесцентные характеристики.

Актуальность темы диссертации

Развитие современных технологий требует создания новых полимерных материалов, которые обладали бы заданным комплексом специфических и эксплуатационных свойств. При этом, как известно, возможности получения новых полимеров ограничиваются ассортиментом и доступностью известных промышленных мономеров. В этом плане поиск и исследование новых соединений, перспективных при синтезе макромолекулярных систем с улучшенными характеристиками представляет большой интерес, поскольку развитие ряда отраслей промышленности в значительной степени обусловлено способностью неорганического и органического синтеза предоставлять необходимые материалы с заранее заданными свойствами.

Для создания материалов, получаемых в мягких условиях и обладающих высокими характеристиками и улучшенной стабильностью требуются новые подходы, учитывающие общие закономерности взаимосвязи условий получения полимерной

матрицы со свойствами конечного материала. В плане решения проблемы целенаправленного дизайна новых сшитых полисилоксановых материалов получение ответов на эти вопросы открывает новые широкие перспективы. Ранее этим важным вопросам не уделялось достаточного внимания.

Таким образом, диссертация М.В. Добрынина относится к **актуальным** исследованиям, связанным с необходимостью поиска комплексов платиновой группы, выполняющих двойную функцию: с одной стороны, выступающих в роли катализаторов реакции гидросилилирования, а с другой стороны в качестве люминесцирующего филлера, оставаясь в составе получаемого полимерного материала.

Научная новизна и достоверность результатов диссертации

Все полученные в диссертационной работе результаты являются новыми, ранее никем не изученными. Научная новизна работы состоит в том, что автором разработаны и изучены новые катализаторы реакции гидросилилирования. Фенилпиридиновые комплексы иридия(III), предложенные в качестве катализаторов реакции гидросилилирования винил- и гидридсодержащих полисилоксанов, позволяют проводить сшивку полисилоксанов при повышенных температурах (150–180) °С и при концентрации катализатора (10^{-3} – 10^{-5}) М. Полученные силиконовые резины обладают люминесцентными свойствами (на спектрах наблюдается два пика около 470 и 500 нм или два пика при 453 и 484 нм). Термические характеристики аналогичны таковым в случае использования катализатора Карstedта. Автором показано, что комплексы с одним изоцианидным лигандом являются наиболее активными, но при наличии двух изоцианидных лигандов с объёмными заместителями каталитическая активность падает. Установлено, что фенилпиридиновые комплексы платины(II) катализируют сшивку винил- и гидридсодержащих полисилоксанов по реакции гидросилилирования при температурах (100–120) °С и концентрациях (10^{-3} – 10^{-4}) М. Комплекс, содержащий два изоцианидных лиганда, позволяет получить люминесцентную силиконовую резину с квантовым выходом эмиссии 12.5%. М.В. Добрыниным предложены нитрильные комплексы платины(II) в качестве катализаторов реакции гидросилилирования винил- и гидридсодержащих полисилоксанов. Показано, что цис- изомеры комплексов значительно более активны, чем транс-изомеры, причем в отличие от катализатора Карstedта, данные соединения позволяют проводить сшивку полисилоксанов в температурном интервале (20–80) °С без дополнительного введения ингибитора. В качестве альтернативы катализатору Карstedта автором были предложены ацетилацетонатные комплексы родия(I). Установлено, что данные соединения обладают каталитической активностью при комнатной температуре в

реакции гидросилилирования полисилоксанов, сравнимой с катализатором Карstedта. В отличие от родиевого катализатора Вилкинсона, данные соединения не требуют нагревания (до 150 °С). Использование родиевых комплексов способствует улучшению эластических свойств силиконовых резин.

Достоверность результатов

Достоверность результатов подтверждается их хорошей воспроизводимостью и взаимосогласованностью характеристик полимеров, полученных независимыми физико-химическими методами исследований, а также апробацией результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

В диссертационной работе получены следующие результаты:

1. Получены силиконовые резины по реакции гидросилилирования в присутствии люминесцирующих фенилпиридиновых комплексов иридия(III) в качестве катализаторов;
2. Получены силиконовые резины по реакции гидросилилирования в присутствии люминесцирующих фенилпиридиновых комплексов платины(II) в качестве катализаторов;
3. Получены силиконовые резины по реакции гидросилилирования в присутствии нитрильных комплексов платины(II) как альтернативы коммерчески доступному катализатору Карstedта;
4. Получены силиконовые резины по реакции гидросилилирования в присутствии ацетилацетонатных и фенилиминопентаноновых комплексов родия(I) как альтернативы коммерчески доступным катализаторам Карstedта и Вилкинсона;
5. Оптимизированы условия получения силиконовых резин в присутствии всех предложенных групп катализаторов: температура процесса, концентрация катализатора, лигандное окружение координационного центра катализатора;
6. Повышена термическая устойчивость силиконовых резин по сравнению с известными аналогами, улучшены их механические свойства, исследованы люминесцентные характеристики.

Цель и основные задачи работы

Цель работы состояла в поиске комплексов металлов платиновой группы, которые функционировали бы одновременно как катализаторы реакции гидросилилирования и как люминофоры для получения люминесцентных силиконовых резин; а также в поиске новых комплексов металлов платиновой группы как альтернативы коммерчески доступному катализатору Карstedта. Для достижения цели были решены следующие задачи:

1. Получение силиконовых резин на основе α,ω -дивинилполидиметилсилоксана и поли(диметилсилоксан-со-метилгидросилоксана) в присутствии люминесцирующих фенилпиридиновых комплексов иридия(III) различных типов. Поиск оптимальных условий вулканизации: температуры процесса, концентрации катализатора, лигандного окружения координационного центра катализатора.
2. Получение силиконовых резин на основе α,ω -дивинилполидиметилсилоксана и полиметилгидросилоксана в присутствии люминесцирующих фенилпиридиновых комплексов платины(II), отличающихся природой заместителей. Поиск оптимальных условий вулканизации: температуры процесса, концентрации катализатора, лигандного окружения координационного центра катализатора.
3. Получение силиконовых резин на основе α,ω -гексавинилполидиметилсилоксана и поли(диметилсилоксан-со-этилгидросилоксана) с помощью нитрильных комплексов платины(II). Поиск оптимальных условий вулканизации: температуры процесса, концентрации катализатора, лигандного окружения координационного центра катализатора. Сравнение каталитической активности предложенных нитрильных комплексов платины(II) и катализатора Карстедта в реакции гидросилилирования полисилоксанов.
4. Получение силиконовых резин на основе α,ω -гексавинилполидиметилсилоксана и поли(диметилсилоксан-со-этилгидросилоксана) в присутствии ацетилацетонатных и фенилиминопентаноновых комплексов родия(I), отличающихся заместителями при ароматическом кольце. Поиск оптимальных условий вулканизации: температуры процесса, концентрации катализатора, лигандного окружения координационного центра катализатора. Сравнение каталитической активности предложенных ацетилацетонатных и фенилиминопентаноновых комплексов родия(I) в реакции гидросилилирования полисилоксанов с катализаторами Карстедта и Вилкинсона.
5. Исследование свойств полученных силиконовых резин с целью определения влияния на них природы катализатора: термическая устойчивость в инертной атмосфере и на воздухе, механические свойства при одноосном растяжении, степень сшивки, люминесцентные свойства в случае использования люминесцирующих катализаторов.

Практическая значимость результатов исследования

Результаты исследования имеют большое практическое значение, которое заключается в перспективности использования разработанных методов синтеза для получения новых функциональных материалов с улучшенными механическими, термическими и люминесцентными свойствами.

Работа выполнена на кафедре химии высокомолекулярных соединений Института химии СПбГУ.

Во **введении** к диссертации определена актуальность темы диссертации, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, обозначены основные научные положения, выносимые на защиту.

В **обзоре литературы** (1-ая глава) проведено обсуждение данных по исследованию гидросилилирования алкенов, рассмотрены механизмы реакции гидросилилирования и основные катализаторы, среди которых значительное внимание уделено комплексам платины, иридия и родия. При рассмотрении процессов гидросилилирования полисилоксанов М.В. Добрынин подробно рассматривает строение и методы получения гидридсодержащих полисилоксанов с помощью «горячей» и «холодной» вулканизации. Особое внимание в литературном обзоре уделено комплексам металлов платиновой группы как люминофоров для различных полимерных матриц применению комплексов металлов платиновой группы для получения люминесцентных силиконовых резин. В заключении к литературному обзору М.В. Добрынин делает вполне обоснованный вывод о необходимости поиска новых катализаторов вулканизации полисилоксанов по реакции гидросилилирования, которые позволят проводить вулканизацию в контролируемых условиях и улучшить либо придать новые полезные, в частности, люминесцентные свойства силиконовым резинам.

В связанных между собой главах 2.1-2.4, посвященных **обсуждению полученных результатов**, автором подробно изучены свойства силиконовых резин, полученных с использованием катализаторов различного химического строения на основе металлов платиновой группы. В разделе 2.1 рассмотрены фенилпиридиновые комплексы иридия(III) в качестве катализаторов гидросилилирования полисилоксановых систем, проведено сравнение их каталитической активности. Исследованы такие характеристики полученных силиконовых резин, как люминесцентные свойства, термическая устойчивость, набухание и механические свойства, выполнено сравнение свойств силиконовых резин с результатами, полученными в случае использования катализатора Карстедта. Показано, что наибольшая каталитическая активность наблюдается при использовании комплексов Ir-2, Ir-3 и Ir-6: время вулканизации составляет (5–15) минут при концентрации 10^{-4} М и температуре 180 °С. Установлено, что силиконовые резины на основе PDMS-vin-1 и EHDMs, полученные с помощью фенилпиридиновых комплексов иридия(III), обладают значимыми люминесцентными свойствами.

В разделе 2.2, посвященном использованию циклометаллированных

фенилпиридиновых комплексов платины(II) в качестве катализаторов гидросилилирования полисилоксановых систем М.В. Добрыниным показано, что для комплексов платины (II) Pt-(1–4) вулканизация PDMS-vin-2 и PMHS протекает при температурах (100–120)°С и концентрации катализаторов (10^{-3} – 10^{-4}) М, причем наибольшей каталитической активностью обладает комплекс Pt-3 с трифенилфосфиновыми группами, в то время, как введение изоцианидного, более электроноакцепторного лиганда взамен трифенилфосфинового и/или хлоридного, как в комплексах Pt-1, Pt-2 и Pt-4 уменьшает каталитическую активность комплекса. Установлено, что люминесценция конечного полимера происходит за счёт сферолитов и игольчатых кристаллов исходных комплексов. Наибольший квантовый выход был достигнут при использовании катализатора Pt-2 и составил 12.5%

В разделе 2.3 рассмотрены нитрильные комплексы платины(II) в качестве катализаторов гидросилилирования полисилоксановых систем. М.В. Добрыниным была проведена вулканизация α,ω -гексавинилполидиметилсилоксана (PDMS-vin-3) и EHDMS с помощью восьми платиновых комплексов cis-/trans-Pt-(5–8). Было установлено, что нитрильные комплексы платины(II) катализируют вулканизацию PDMS-vin-3 и EHDMS по реакции гидросилилирования при температурах (20–80) °С и концентрации катализаторов (10^{-3} – 10^{-5}) М. Наименьшее время вулканизации (т.е. наибольшая каталитическая активность) достигается при использовании комплекса cis-Pt-8. Автором показано, что цис-изомеры комплексов значительно более активны, чем транс-изомеры. В отличие от катализатора Карстедта, данные комплексы не требуют применения ингибитора, при этом образуются силиконовые резины с однородной поверхностью без дефектов, причем температура начала разложения на воздухе силиконовых резин, полученных с помощью cis-Pt-8, больше на (30–40) °С, по сравнению с использованием катализатора Карстедта (310 °С).

Раздел 2.4. посвящен исследованию ацетилацетонатных и фенилиминопентаноновых комплексов родия(I) в качестве катализаторов гидросилилирования полисилоксановых систем. Автором была проведена вулканизация PDMS-vin-3 и EHDMS с помощью семи родиевых комплексов Rh-(1–7). Показано, что ацетилацетонатные и фенилиминопентаноновые комплексы родия позволяют проводить вулканизацию PDMS-vin-3 и EHDMS при 20 °С и концентрации катализаторов (10^{-3} – 10^{-5}) М. При использовании Rh-1 наблюдается наибольшая каталитическая активность: время вулканизации концентрации катализатора 10^{-5} М составило 72 минуты при 20 °С и сравнимо с таковым при использовании катализатора Карстедта. Установлено, что структура лигандов влияет на каталитическую активность: объёмные и/или

электроотрицательные заместители, увеличивают время вулканизации. Необходимо подчеркнуть, что изученные комплексы родия не требуют нагревания, что принципиально их отличает от известного родиевого катализатора Вилкинсона, который активен при 150 °С.

Достоинство представленной работы, на мой взгляд, заключается в том, что М.В. Добрынин уделил внимание изучению особенностей химического строения и структурной организации катализаторов на основе координационных соединений металлов платиновой группы, что позволило ему выявить основные факторы, влияющие на морфологию и свойства полученных продуктов, и сделать важные, как в научном, так и в практическом отношении, заключения.

В экспериментальной части представлены методики очистки исходных соединений, основные методы характеристики винилсодержащих полисилоксанов. Приведены условия процедуры вулканизации, методики экспериментов по набуханию, механическим испытаниям, термогравиметрическим испытаниям и исследованиям люминесцентных свойств.

В целом работа выполнена на базе большого экспериментального материала, на высоком научном уровне. В представленной работе М.В. Добрынин продемонстрировал способность к проведению серьезных научных исследований в области органического синтеза, неорганической и полимерной химии, а также к анализу физико-химических зависимостей при интерпретации научных результатов. Совокупность результатов, полученных с помощью использованных в работе различных экспериментальных методов, позволила М.В. Добрынину сформировать вполне логичное и законченное, на данном этапе, исследование.

Замечания по содержанию диссертации

Автору следует обратить внимание на следующие вопросы:

1. При рассмотрении спектров люминесценции исследуемых комплексов иридия (Ir-2, Ir-3 и Ir-5) (стр. 54) автор отмечает, что в каждом случае в спектрах присутствует по два пика, однако сопоставляет эти результаты не с литературными данными, относящимися к указанным комплексам, как следовало ожидать, а с литературными данными, относящимися к комплексам Ir-4 и Ir-6.

2. Из представленных результатов (стр. 56) не вполне ясно, с чем связаны различия в термической стабильности силиконовых резин, принимая во внимание, что при использовании различных катализаторов конечные структуры сшитых полимеров не отличаются друг от друга.

3. В разделе 2.1.2.3. (стр. 57) автор отмечает, что “Силиконовые резины, полученные с менее активным Ir-5, обладают более низкой растворимой фракцией ($w_{sol} = 2.7\%$), что свидетельствует о большей степени сшивки”. В то же время, ниже, на стр. 58, автор указывает, что средняя молярная масса сегмента между узлами сшивки в случае катализаторов Ir-2 составила 14200 г/моль, Ir-3 – 14100 г/моль, а в случае Ir-5 – 18000 г/моль, что свидетельствует о меньшей степени сшивки в случае Ir-5. Автору следует дать объяснение возникшему противоречию.

Следует отметить, что указанные замечания носят частный характер и не влияют на высокую оценку работы. В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

На основании вышеизложенного можно с уверенностью сказать, что 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.

Федеральное государственное бюджетное
Учреждение науки Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31,
ведущий научный сотрудник
лаборатории полимерных наноматериалов
и композиций для оптических сред,
доктор химических наук
Тел. +7-812-3235025

