

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Якиманского Александра Вадимовича 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 М.В. Добрынина посвящена решению важной задачи современного полимерного материаловедения, связанную с получением люминесцентных силиконовых резин. Следует отметить, что в последние годы вырос спрос как на силиконовые резины вообще, что связано с их использованием для создания защитных покрытий, форм для литья, медицинских имплантов, и т.д., так и на силиконовые резины со специальными функциональными свойствами. Среди таких резин специального назначения весьма важное место принадлежит люминесцентным силиконовым резинам, поскольку силиконовые покрытия с контролируемой толщиной слоя перспективны для использования в качестве светящихся покрытий, а также в оптоэлектронике для разработки светодиодов, фотоэлементов и т.д. Поэтому актуальность и своевременность диссертационной работы М.В. Добрынина не вызывают сомнения.

Для решения поставленных в диссертационной работе задач автор применил оригинальный метод приготовления люминесцентных силиконовых резин с помощью каталитического гидросилилирования полисилоксанов, содержащих двойные связи на концах цепи, Si-H-содержащими полисилоксанами. Автором решается важная задача разработки новых эффективных катализаторов этой реакции на основе комплексов металлов платиновой группы, которые обеспечивали бы высокую эффективность вулканизации и не требовали бы использования ингибиторов, как это имеет место, например, при использовании коммерчески доступного катализатора Карстедта. Оригинальность использованного автором подхода состоит в использовании таких металлокомплексов, которые сочетают оптимальную каталитическую активность с эффективными люминесцентными свойствами, которые они сообщают силиконовой резине после завершения процесса вулканизации. Все основные результаты диссертационной работы М.В. Добрынина получены им впервые. Поэтому научная новизна этой работы также несомненна.

Диссертация М.В. Добрынина состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Литературный обзор содержит весьма большой объем данных о современном состоянии исследований по каталитическому гидросилилированию с использованием комплексов металлов в качестве катализаторов, который позволяет автору обоснованно выбрать в качестве объектов исследования фенилпиридиновые комплексы Ir(III) и Pt(II), нитрильные комплексы Pt(II), а также ацетилацетонатные и фенилиминопентаноновые комплексы Rh(I). Методическая часть диссертации М.В. Добрынина содержит подробное описание всех использованных в работе методов синтеза и исследования полученных силиконовых резин.

При выполнении диссертационной работы автору удалось получить ряд новых результатов, имеющих как высокую фундаментально-научную значимость, так и высокую практическую ценность. Так, использование фенилпиридиновых комплексов Ir(III) позволило получить силиконовые резины, которые по термическим и механическим свойствам аналогичны по силиконовым резинам, получаемым в присутствии катализатора Карстедта, не используя регулирующих активность катализатора ингибиторов. При этом время вулканизации составляет не более 15 минут при температуре 180°C.

Такого же порядка времени вулканизации при существенно более низких температурах, около 120°C, были достигнуты автором при использовании фенилпиридиновых комплексов Pt(II). Важным результатом этой части работы является тот установленный автором факт, что характер люминесценции и квантовые выходы полученных силиконовых резин аналогичны исходным каталитическим комплексам.

Весьма высокое впечатление производят результаты работы в части, относящейся к применению нитрильных комплексов Pt(II) и ацетилацетонатных комплексов Rh(I). Здесь автору удалось, также не применяя ингибиторов, добиться проведения вулканизации при комнатной температуре в течение 1-3 часов. Применение нитрильных комплексов позволяет сократить время вулканизации до 5 минут при весьма незначительном нагреве до 80°C. При этом образуются силиконовые резины с однородной поверхностью без дефектов, имеющие большее удлинение при разрыве и более высокие температуры начала деструкции, чем силиконовые резины, полученные с использованием катализатора Карстедта.

Таким образом, практическая значимость диссертационной работы М.В. Добрынина очевидна. В работе использован широкий набор физических и физико-химических методов исследования структуры и свойств металлокомплексных катализаторов и полученных с их использованием силиконовых резин, данные которых взаимно согласуются, что определяет высокую степень надежности полученных автором результатов и правомерность сделанных им выводов.

По диссертации М.В. Добрынина следует сделать следующие замечания.

1. Чем определяется выбор компонентов реакции вулканизации для каждого типа катализаторов? Для комплексов иридия это PDMS-vin-1 и EHDMS, для фенилпиридиновых комплексов платины – PDMS-vin-2 и PMHS, для нитрильных комплексов платины и родиевых катализаторов – PDMS-vin-3 и EHDMS. Более правильным представляется выбор одних и тех же субстратов для разных катализаторов, эффективность которых подлежит сравнению.
2. Весьма малые времена жизни люминесценции силиконовых резин, приведенные в Таблице 2 (стр. 53), в сочетании со значительным сдвигом спектра в коротковолновую область по сравнению с исходным люминофором (иридиевым катализатором) согласуются с предположением автора о распаде катализатора (стр. 59), но это значит, что люминесцирует не катализатор, как это задумано при постановке задачи, а продукты его распада (фенилпиридиновые лиганды). В обсуждении и выводах следовало бы указать, почему все-таки стоит использовать

дорогие иридиевые катализаторы для получения люминесцентных силиконовых резин, несмотря на весьма низкую эффективность их люминесценции.

3. В заключении к разделу 2.2 автор отмечает: «В отличие от силиконовых резин, полученных с помощью иридиевых фенилпиридиновых комплексов на основе PDMS-vin-1 и EHDMS, при использовании Pt-2 наблюдается большая частота сшивок, следовательно, меньшее удлинение при разрыве».

То, что с комплексами платины при получена большая частота сшивок, чем при использовании комплексов иридия, связано с тем, что сшиваемые комплексами платины цепи PDMS-vin-2 имеют гораздо меньшую молекулярную массу, чем сшиваемые комплексами иридия цепи PDMS-vin-1, а цепи «сшивателя» PMHS, используемого с платиновыми катализаторами, имеют тоже гораздо меньшую длину, чем цепи «сшивателя» EHDMS, использованного с комплексами иридия. Таким образом, этот вывод представляется заранее предсказуемым.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

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,  
директор, ФГБУН  
Институт высокомолекулярных  
соединений Российской академии наук

Якиманский А.В.

29.11.2021

