

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию

Дерябина Константина Валерьевича

на тему: «**Получение и свойства силиконовых материалов с электроактивными центрами на основе соединений триады железа**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация К.В. Дерябина «Получение и свойства силиконовых материалов с электроактивными центрами на основе соединений триады железа», посвящена одной из наиболее важных проблем химии полимеров — решению актуальной задачи создания новых (co)полисилоксанов, содержащих электроактивные центры. Такие полимеры находят применение в качестве материалов для химической модификации электродов, при создании электрохимических датчиков и сенсоров, актуаторов, жидких кристаллов, для использования в нелинейных оптических системах и др.

В диссертации разработаны подходы к созданию новых ферроценилсодержащих сополисилоксанов по реакции каталитического гидросилилирования, разработаны методы сшивки и получения материалов на основе синтезированных ферроценилсодержащих сополисилоксанов по реакциям дегидросочетания и каталитического гидросилилирования, получены нанокомпозиты на основе ферроценилсодержащих полисилоксанов и углеродных нанотрубок и исследованы механические свойства, степень сшивки, электрофизические и электрохимические свойства ферроценилсодержащих силиконовых материалов в зависимости от содержания железа (ферроцена) и наличия нанотрубок. Автором выполнен синтез самовосстанавливающихся металлополимерных комплексов (МПК) на основе металлов триады железа ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ) и пиридин-содержащих сополисилоксанов по реакциям поликонденсации и комплексообразования и проведено исследование влияния природы координационного центра и полимерного лиганда на физико-химические свойства полученных МПК.

## Актуальность темы диссертации

Поиск новых полимерных материалов, обладающих необходимым комплексом свойств для эффективного использования в технике, представляет большой интерес, поскольку развитие ряда отраслей промышленности в значительной степени обусловлено способностью органического синтеза предоставлять необходимые материалы с заранее заданными характеристиками. Бурно развивающиеся в последнее время исследования, направленные на создание полимеров нового поколения, требуют развития оригинальных подходов к получению макромолекулярных систем и композиций на их основе, обладающих высокой эффективностью и работающих в жестких условиях. Ранее таким важным вопросам, как разработка и оптимизация методов получения сшитых ферроценилсодержащих силиконовых резин с электроактивными центрами в виде боковых заместителей (ферроценильная группа) и с улучшенными механическими характеристиками и повышенной электропроводностью по сравнению с полидиметилсилоксановыми вулканизатами и получение сшитых металлополимерных комплексов кобальта(II) и никеля(II) с *N,O*-содержащими сополисилоксанами с улучшенными механическими свойствами не уделялось достаточного внимания.

Таким образом, диссертация К.В. Дерябина, посвященная поиску новых полисилоксановых полимеров с заданными свойствами, связана с **актуальной проблемой**, решение которой позволит изготавливать новые материалы с уникальными характеристиками.

## 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 синтетические подходы к получению широкого ряда новых редокс-активных сополисилоксанов с ферроценильными боковыми заместителями (ФГС). К.В. Дерябиным предложен новый метод сшивки ФГС по реакции каталитического дегидросочетания между гидридными группами Si-H при комнатной температуре в присутствии катализатора Карстедта. Автором синтезированы и исследованы межмолекулярные металлополимерные комплексы

(МПК), в которых в качестве центрального атома выступают  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , а в качестве полимерных лигандов — пиридин-2,6-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксаны и 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксаны. Установлено, что самовосстановление МПК  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  обусловлено равновесием между гомо- и гетеролептическими комплексами (донорно-акцепторный механизм).

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

#### **Практическая значимость работы.**

Сшитые ферроценилсодержащие сополисилоксаны обладают электропроводностью на уровне нижней границы проводимости полупроводников (антистатиков), редокс-активностью, т.е. способностью обратимо окисляться-восстанавливаться под действием приложенного напряжения, и электрохромизмом. Такие свойства позволяют потенциально использовать сшитые ферроценилсодержащие сополисилоксаны в качестве защитных покрытий, способных рассеивать электростатические заряды, для модификации электродов и создания электрохимических сенсоров, а также в качестве гибких электродов для оптоэлектроники и для разработки гибких электрохромных дисплеев.

Наноконпозиты на основе сшитых ферроценилсодержащих сополисилоксанов и многослойных углеродных нанотрубок характеризуются полупроводниковыми свойствами и повышенной ёмкостью инжекции заряда, что открывает перспективу использования таких материалов для создания нейрональных имплантов, в качестве гибких электродов для оптоэлектроники и мягкой робототехники.

МПК на основе пиридин-содержащих сополисилоксанов и металлов триады железа ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ) обладают свойством самовосстановления. МПК на основе  $\text{Ni}^{2+}$  стабильны при хранении на воздухе практически без изменения их первоначальных характеристик, что может благоприятно отразиться на использовании таких

материалов в области электротехники в качестве самовосстанавливающихся антистатических покрытий.

### **Цель и основные задачи работы**

Основной целью работы являлось выявление фундаментальных взаимосвязей между химической структурой, молекулярной архитектурой и свойствами новых ферроценилсодержащих силиконовых полимеров с электроактивными центрами в виде боковых заместителей (ферроценильная группа) и сшитых металлополимерных комплексов кобальта(II) и никеля(II) с *N,O*-содержащими сополисилоксанами.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез ферроценилсодержащих сополисилоксанов по реакции каталитического гидросилилирования (гидросилирования) и варьирование содержания ферроценильных заместителей с целью контроля физико-химических характеристик конечных полимерных продуктов.
2. Разработка методов сшивки и получения материалов на основе синтезированных ферроценилсодержащих сополисилоксанов по реакциям дегидросочетания и каталитического гидросилилирования.
3. Получение нанокомпозитов на основе ферроценилсодержащих полисилоксанов и углеродных нанотрубок.
4. Исследование механических свойств, степени сшивки, электрофизических и электрохимических свойств ферроценилсодержащих силиконовых материалов.
5. Синтез самовосстанавливающихся МПК на основе металлов триады железа ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ) и пиридин-содержащих сополисилоксанов по реакциям поликонденсации и комплексообразования и установление характеристик самовосстановления с целью определения влияния природы координационного центра и полимерного лиганда на физико-химические свойства полученных МПК.
6. Определение и анализ электрофизических и электрохимических свойств (определение редокс-активности, потенциалов окисления и восстановления) МПК на основе кобальта(II) и никеля(II).

Диссертационная работа была выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

Диссертация К.В. Дерябина «Получение и свойства силиконовых материалов с электроактивными центрами на основе соединений триады железа», изложена на 182 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, трех глав с обсуждением результатов, экспериментальной части, выводов, приложений и списка использованной литературы. Работа, включает 13 таблиц, 107 рисунков. Список литературы включает 181 источник.

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 рассмотрение данных по полисилоксанам с электроактивными центрами, подробно рассмотрены способы введения таких центров в полисилоксаны. Значительная часть литературного обзора посвящена ферроценилсодержащим полисилоксанам и основным методам их получения. В обзоре литературы автор подробно останавливается на таком важном свойстве силоксановых полимеров, как самовосстановление, включая характеристики автономных и неавтономных самовосстанавливающихся материалов, ключевые понятия и механизмы самовосстановления.

Основные результаты, полученные автором, изложены в главе 2 диссертационной работы «**Обсуждение результатов**», состоящей из связанных между собой подразделов 2.1.–2.3. Необходимо отметить, что при выполнении диссертационной работы К.В. Дерябину удалось получить ряд результатов, важных как для развития фундаментальных научных представлений о взаимосвязи химического строения полимеров с электрофизическими, электрохимическими и деформационно-прочностными свойствами, так и ценных в практическом отношении рекомендаций по оценке потенциальным возможностям применения синтезированных полимеров. К числу основных достижений автора следует отнести разработку перспективных методов синтеза сополисилоксанов с ферроценильными боковыми заместителями, поли(метил(2-ферроценилэтил)силоксан-*co*-метилгидро-силоксан)ов, по реакции каталитического гидросилилирования между полиметилгидросилоксаном и

винилферроценом. Автором разработан и апробирован новый метод сшивки ферроценилсодержащих полиметилгидросилоксанов по реакции каталитического дегидросочетания между гидридными группами Si-H при комнатной температуре в присутствии катализатора Карстедта и показано, что преимущественно образуются сшивки Si-O-Si посредством реакции автоокисления образованных в результате каталитического дегидросочетания групп Si-Si. В результате проделанной работы К.В. Дерябиным на основе сшитых ферроценилсодержащих полисилоксанов были получены нанокомпозиты с многослойными углеродными нанотрубками методом ультразвукового диспергирования. Найдена оптимальная концентрация нанотрубок в полученных нанокомпозитах. Синтезированные автором нанокомпозиты характеризуются высокими деформационно-прочностными свойствами и обладают удельной электропроводностью на уровне полупроводников. По сравнению с силиконовым нанокомпозитом, не содержащим ферроцена в своей структуре, образцы обладают повышенной ёмкостью инъекции заряда при той же площади электрода. В диссертации предложен метод получения металлополимерных комплексов на основе сополисилоксанов, причем в качестве центрального атома выступают катионы  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , а в качестве полимерных лигандов пиридин-2,6-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксаны и 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоксамид-*co*-полидиметилсилоксаны. Автором доказана структура металлополимерных комплексов и выявлены принципиальные различия между дипиколинсодержащими и бипиридинсодержащими металлополимерными комплексами. Установлено, что полученные металлополимерные комплексы обладают свойством самовосстановления, обусловленным равновесием между гомо- и гетеролептическими комплексами (донорно-акцепторный механизм). Комплексы на основе никеля стабильны при хранении на воздухе при комнатной температуре практически без изменения их первоначальных характеристик, что обеспечивает их потенциальное применение в качестве самовосстанавливающихся материалов и защитных покрытий.

В результате проделанной работы К.В. Дерябиным выявлены фундаментальные взаимосвязи между химической структурой, молекулярной архитектурой и свойствами новых сшитых полисилоксанов, содержащих металлоцентры. Необходимо отметить, что используемые автором диссертации

современные методы органической химии и современные подходы к исследованию структуры и свойств полимерных материалов обуславливают надежность полученных результатов и правомерность сделанных автором выводов.

В «Экспериментальной части» (глава 3) подробно представлены основные инструментальные методы исследования, приведены методики очистки основных реагентов и растворителей, методики синтеза металлосодержащих силоксановых полимеров.

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

По диссертации К.В. Дерябина следует сделать следующие замечания:

1. Согласно данным, приведенным в табл. 2 (стр. 70) количество групп, способных к сшивке, в полимерах **ФСР25** и **ФСР75** различается в три раза, в то время как молекулярная масса между узлами сшивки в случае **ФСР75** превосходит этот показатель для **ФСР25** почти в 50 раз. Автору следовало привести объяснение возникшему противоречию.
2. Обычно, при термической деструкции полисилоксанов, коксовый остаток, в случае проведения измерений на воздухе, превосходит таковой в случае проведения измерений в аргоне, вследствие окисления атомов кремния, содержащихся в полимере, до  $\text{SiO}_2$ . В приведенных в диссертации данных (рис. 57, стр. 73) наблюдается противоположная картина.
3. При рассмотрении металлополимерных комплексов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  автор рассматривает только комплексообразование с участием двух азотсодержащих лигандов, принадлежащих разным полимерным цепям. В действительности, в случае полисилоксановых полимеров, обладающих высокой гибкостью полимерной цепи, более вероятным представляется формирование не



межмолекулярного, а внутримолекулярного комплекса, с участием азотсодержащих лигандов, принадлежащих одной полимерной цепи.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не отражаются на общей высокой оценке работы. В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы существенной научной новизны. Автореферат написан хорошим языком, легко читается. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

Представленная работа Дерябина Константина Валерьевича на тему: «Получение и свойства силиконовых материалов с электроактивными центрами на основе соединений триады железа», соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Дерябин Константин Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета,

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, доцент

Тел. +7-812-3235025

Дата 21.02.2022

