

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Чистякова Евгения Михайловича на тему: «Функциональные арилоксициклофосфазены и их влияние на свойства полимеров», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Диссертационная работа Чистякова Евгения Михайловича посвящена химии органоциклофосфазены, известному классу элементоорганических соединений. Известно, что отдельные представители этих соединений обладают уникальными физико-химическими свойствами, такими как химическая стабильность, термостойкость, огнестойкость и другие и другие полезные качества. В частности, арилоксициклофосфазены являются перспективными соединениями для применения в качестве модификаторов полимерных материалов в области стоматологии, изготовления негорючих композиций для авиастроения, машиностроения, строительной индустрии, а координационные полимеры на их основе могут быть использованы при создании органических светодиодов. Однако, на сегодняшний день в химии органоциклофосфазенов существует ряд синтетических проблем, связанных с низким выходом целевых индивидуальных соединений, трудностью их выделения и очистки. Высокая степень очистки чрезвычайно важно, поскольку для использования их при синтезе и модификации полимеров фосфазены, в большинстве случаев, должны обладать высокой степенью чистоты. Поэтому разработка простых и экономичных методов синтеза соединений данного класса является **актуальным** научным направлением.

Все полученные в диссертационной работе результаты являются новыми, ранее никем не изученными. **Научная новизна работы** заключается в разработке методов и подходов направленного синтеза ряда индивидуальных арилоксициклофосфазенов, содержащих в ароматических радикалах аминные, амидные, эпоксидные, карбоксильные, β -дикето группы, а также производных, комбинирующих в молекуле фосфазена карбоксильные и другие группы (фенокси-, 4-аллил-2-метоксифенокси- группы).

Практическая значимость работы обусловлена возможностью получения на основе органоциклофосфазенов с различными функциональными группами не горючих, термостойких эпоксидных композиций, стоматологических композиций, обладающих улучшенными адгезионными свойствами к твердым тканям зуба, люминесцентных полимерных пленок с высокой термостойкостью, гидрофобностью, адгезией к стеклу, позволяющей применять их в области фотоники.

Диссертационная работа построена по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы. Однако, как правило, в диссертационных работах экспериментальная часть следует после обсуждения результатов. Диссертация изложена на 280 страницах, содержит 97 рисунков, 21 схему, 8 таблиц, список цитируемой литературы включает 211 источников, из них 12 – ссылки на патенты и авторские свидетельства. По моему убеждению, этот объем достаточен для качественного изложения материала диссертации. Диссертация написана чётким научным языком и легко читается.

Введение диссертации отражает все необходимые положения, предъявляемые ВАК, и включает описание актуальности исследования, степень разработанности темы исследования, цели и задачи работы, ее научную новизну, практическую и теоретическую значимость, личный вклад автора, положения, выносимые на защиту, методологию и методы исследования, степень достоверности и апробацию результатов работы.

Раздел «Литературный обзор» занимает 76 страниц, что составляет 27 % от общего числа страниц диссертационной работы. Литературный обзор состоит из пяти разделов. Каждый раздел литературного обзора автор сопровождает выводами, что является безусловным достоинством работы. В первом разделе под названием «Хлорциклофосфазены» автор кратко описывает механизм и условия проведения реакции пентахлорида фосфора и хлорида аммония, являющегося основным методом синтеза гексахлорциклотрифосфазена – главного прекурсора для получения органофосфазенов. В конце данного раздела автор приходит к выводу о том, что циклические хлорфосфазены, в частности гексахлорциклотрифосфазен, наиболее перспективны для получения органофосфазенов.

Во втором разделе «Арилоксифосфазены» автор приводит сравнение способов проведения реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на органические радикалы фенола и его производных. Данный раздел состоит из подразделов, посвященных способам получения арилоксифосфазенов с эпоксидными группами, с использованием надкислот и эпихлоргидрина. Автор скрупулезно описывает механизм эпексидирования ненасыщенных соединений надкислотами, предложенный Бартлеттом, факторы, влияющие на скорость эпексидирования, и рассматривает исследования, проведенные в области эпексифосфазенов российскими и зарубежными учеными. Раздел «Арилоксифосфазены» автор завершает кратким выводом о перспективах применения эпексидсодержащих фосфазенов в качестве заменителей промышленных эпексидных смол.

В третьем разделе «Карбоксилсодержащие фосфазены» автор описывает известные на сегодняшний день методы получения фосфазенов, содержащих карбоксильные группы и приводит их сравнительную оценку. Причем автор не ограничивается циклическими фосфазенами, а рассматривает и линейные фосфазены (схема 2.20, с. 29). Также в данном разделе автор рассматривает термические, химические свойства карбоксилсодержащих фосфазенов, и их влияние на термостойкость полимеров. Большое внимание уделяется металлокомплексам, полимерам, сополимерам, полимерным гелям, получаемым из карбоксилсодержащих фосфазенов. В результате, автор отмечает перспективность применения карбоксилсодержащих фосфазенов для получения термостойких и негорючих полимерных композиций, материалов для медицины, электроники и катализа.

В четвертом разделе «Аминофосфазены» автор уделил внимание способам получения алифатических и ароматических фосфазенов с аминогруппами, методам предотвращения образования сшитых структур, перечислил области их применения, в частности, в органических светодиодах, для изготовления негорючих эпоксидных композиций, синтеза термостойких полимеров – полибензоксазинов, полиамидов, полиимидов.

В пятом разделе литературного обзора «Металлокомплексы на основе функциональных циклофосфазенов» рассмотрены синтез и применение фосфазеновых лигандов, содержащих донорные атомы азота и кислорода, металлокомплексов на их основе и координационных полимеров. Интерес представляет отмеченный автором факт координации металлов не только атомами азота гетероциклов, но и атомом азота фосфазенового цикла (например, схема 2.53, с. 75). В данном разделе рассмотрено большое число различных соединений, которые могут быть использованы в таких областях, как производство органических светодиодов, флуоресцентных красителей, селективных датчиков ионов металлов, экстрагентов тяжелых металлов.

Таким образом, автор успешно справился с поставленной перед ним сложной задачей – структурирования и обработки огромного объема работ в области химии фосфазенов. Автор провел детальный анализ современной научной литературы и на ее основе выявил существующие проблемы и определил пути их решения.

В разделе «Экспериментальная часть» описаны физические свойства исходных веществ, методы синтеза, выделения и очистки, функциональных арилоксициклофосфазенов, металлокомплексов на их основе, способы приготовления полимерных эпоксидных и акриловых композиций, содержащих фосфазеновый модификатор, люминесцентных полимерных пленок.

Автор использовал в своих исследованиях множество современных аналитических методов, в частности спектральных (ЯМР, ИК-спектроскопия, энергодисперсионная спектрометрия, спектрофлуориметрия), термических (ТГА, ДСК, ДМА), кристаллографических (рентгенодифракционный анализ), физико-механических и др. Кроме того, в работе задействованы квантово-химические расчеты структур синтезированных фосфазенов с помощью передовых методов квантовой химии, в частности метода функционала плотности Кона. Интерес представляет метод совмещения фосфазеновых модификаторов с эпоксидными смолами – метод оптической интерферометрии, который подробно описан в работе.

На основании подробного описания можно воспроизвести любой синтез, проведенный автором.

Раздел «Обсуждение результатов» состоит из трех частей, связанных между собой, и занимает большую часть диссертационной работы (49%). В первой части «Арилоксифосфазены, как компоненты эпоксидных композиций» автор подробно объясняет выбор исходных веществ и условий синтеза (соотношение реагентов, используемый растворитель, температура реакции) для получения эпоксидных олигомеров на основе арилоксициклофосфазенов, предлагает решение проблемы высокой вязкости полученных олигомеров, которая затрудняет их отверждение. В данном разделе автор показал, что индуктивные эффекты оказывают влияние на процесс эпоксидирования (мет)аллильных производных арилоксициклофосфазенов и подтвердил протекание изомеризации при нагревании металлильного производного арилоксициклофосфазена до 260°C. Автор обосновал преимущества фосфазеносодержащих отвердителей эпоксидных смол, содержащих амидные, аминные группы, по сравнению с эпоксифосфазенами для применения их в эпоксидных композициях. Кроме того, в данном разделе имеется информация о кристаллической структуре, термических свойствах гекса-п-ацетамидофеноксидтрифосфазена, о процессе совмещения фосфазена с эпоксидной смолой ЭД-20 при разных температурах. Эта информация представляет интерес для кристаллографии и материаловедения. Автор указывает, что возможность применения гекса-п-ацетамидофеноксидтрифосфазена в качестве отвердителя эпоксидных смол ограничена в виду его кристалличности, поэтому автор предлагает и подробно описывает метод получения жидкого арилоксифосфазена, содержащего аминогруппы, в избытке коммерческого отвердителя изофорондиамин. Автор исследовал реологические, физико-механические, свойства, огнестойкость композиций на основе эпоксидной смолы средней вязкости на основе бисфенола F и фосфазенового отвердителя.

Второй раздел обсуждения результатов посвящен арилоксициклофосфазенам, содержащим карбоксильные группы при ароматических радикалах, и высоко адгезивным эпоксидным и акриловым композициям на их основе. В данном разделе автор доказал протекание реакции декарбоксилирования и полимеризации при нагревании арилоксициклофосфазенов, содержащих бета-карбокситенилфенокси группы, исследовал их структуру. На основе проведенных термических и спектральных исследований автор приходит к выводу о том, что арилокси циклофосфазены, содержащие бета-карбокситенилфенокси группы, не пригодны для применения в качестве модификаторов эпоксидных композиций из-за их кристаллической структуры и большого числа водородных связей, обусловленных наличием карбоксильных групп. Для решения этой проблемы автор предложил понизить функциональность карбоксифосфазено путём частичной замены карбоксифенокси радикалов на обычные фенокси группы. Данные производные оказались аморфными и совместимы с эпоксидными смолами. В результате были получены негорючие композиции с повышенной адгезией к стали. Замена части карбоксифенокси радикалов в карбоксифосфазенах на 4-аллил-2-метоксифенокси группы позволило получить модификатор, растворимый в стоматологическом метакриловом связующем – бис-ГМА/ТГМ-3. Наполненные стоматологические композиции на основе указанных компонентов по физико-химическим, физико-механическим и адгезионным свойствам обладали улучшенными характеристиками, по сравнению с базовыми стоматологическими реставрационными материалами.

В третьей части обсуждения результатов автор переходит к рассмотрению методов синтеза и структуры циклофосфазена, содержащего азометиновые и аллильные группы в ароматических радикалах, который, по его мнению, более перспективен для применения в качестве полидентатных лигандов и компонентов координационных полимеров по сравнению с карбоксициклофосфазенами. Автор предложил новый интересный метод получения монокристаллов фосфазена с азометиновыми группами осаждением из раствора в мало летучем растворителе (толуол) парами летучего растворителя (петролейный эфир 40-70).

После рассмотрения фосфазена с азометиновыми группами автор переходит к описанию методов синтеза циклофосфазена с бета-дикетогруппами при ароматическом кольце и структуры промежуточных соединений – циклофосфазенов с ацетофенокси-, хлорметилфенокси-, метил/бутил-4-гидроксibenзоатными группами. Автор установил образование сетчатого цикломатричного полимера при нагревании фосфазена с ацетофенокси группами до 300°C. Данный полимер может представлять интерес для

электроники. Автор пришел к выводу, что для синтеза индивидуальных циклофосфазенов с бета-дикетогруппами более подходящей является реакция С-алкилирование бета-дикетона в солевой форме, а не конденсация Кляйзена. На основе полученного бета-дикетофосфазена и кремнийорганического диамина, а также с использованием гамма-аминопропил триэтоксисилана автор синтезировал полимеры, и исследовал их термические свойства, адгезию и гидрофобность к аппретированному стеклу. Также были получены и исследованы люминесцентные свойства европиевого металлокомплекса бета-дикетофосфазена и координационного кремнийорганического сетчатого полимера. Благодаря узкополосному излучению в красной области спектра, гидрофобности и хорошей адгезии к стеклу пленки на основе координационного полимера могут представлять интерес для фотоники.

Изложение диссертационной работы завершают выводы, порядок изложения которых соответствует структуре работы и, в целом, отражают суть проведенных исследований и полученных результатов.

Работа, по своей сути, практически лишена значимых недостатков, однако по диссертации имеется ряд замечаний:

1. Структурирование разделов следовало бы сделать более номенклатурным. В частности, и аминфосфазены и карбоксилсодержащие фосфазены можно также отнести к арилоксифосфазенам. Под аминфосфазенами обычно понимают фосфазены с амингруппами при атоме фосфора фосфазенового фрагмента. Поэтому более подходящее название раздела 2.4 звучало бы как «Органоциклофосфазены, содержащие амингруппы».
2. В экспериментальной части скромно отражено описание методов анализа синтезированных функциональных арилоксициклофосфазенов и физико-механических свойств полимерных композиций на их основе. Например, можно было бы привести методологию проведения MALDI-TOF масс-спектрометрии и гель проникающей хроматографии.
3. Помимо представленных данных, было бы интересно увидеть и некоторые другие характеристики полученных модифицированных полимеров. Для эпоксидных полимеров это, например, значения предельного кислородного индекса, пиковой скорости тепловыделения, общей скорости тепло выделения и общего дымообразования. Измерение этих показателей позволило бы оценить потенциал применения разработанных материалов в авиастроении, строительстве, быту. Интересны и токсикологические исследования полученной стоматологической композиции, содержащей фосфазеновый модификатор с бета-карбоксиэтилфенокси и

- 4-аллил-2-метоксифенокси группами. Результаты исследования металлокомплексов бета-дикетофосфазена с другими металлами кроме европия также украсили бы работу.
4. В работе присутствует небольшое количество опечаток, пунктуационных ошибок, повторов, просторечных слов и выражений.

В целом, работа Чистякова Е.М. производит положительное впечатление, а указанные недостатки не снижают положительной оценки работы и не ставят под сомнения достоверность результатов, которые вносят существенный вклад в область химии фосфазенов, способствуют расширению и углублению знаний о синтезе и модификации арилоксициклофосфазенов. Материалы диссертации опубликованы в 25 статьях в журналах, входящих в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science, 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 10 патентах на изобретение и докладывались на 16 российских и международных научных конференциях. Публикации и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

По своему научному уровню докторская диссертация Чистякова Евгения Михайловича «Функциональные арилоксициклотрифосфазены и их влияние на свойства полимеров» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в области химии элементоорганических соединений, а именно: в работе установлены закономерности получения функциональных арилоксициклофосфазенов, содержащих в органических радикалах эпоксидные, аминные, ацетамидные, азометиновые, ацетофенокси-, бета-дикето-, β -карбокситенилфенокси, 4-аллил-2-метоксифенокси группы, установлена связь между условиями синтеза и строением полученных соединений, строением арилоксициклофосфазенов и свойствами полимерных композиционных материалов на их основе и выявлены направления практического использования синтезированных арилоксициклофосфазенов. По актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертация соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 25.01.2024 г).

Результаты работы соответствуют профилю специальности 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений» в части п.1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; п.2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; п.4. Развитие теории химического строения

элементоорганических соединений; п.6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; п.7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений., а ее автор **Чистяков Евгений Михайлович** заслуживает присуждения ученой степени **доктора химических наук** по специальности **1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»**.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности

02.00.03 –органическая химия, профессор,

Главный научный сотрудник, заведующий лабораторией
фосфорорганических соединений

ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

Брель В.К.

Почтовый адрес: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Телефон: 89165034782

Адрес электронной почты: v_brel@mail.ru

Наименование организации: ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им.
А. Н. Несмеянова РАН»

Дата 12.09.2024

Подпись д.х.н. Бреля В.К. заверяю.
Ученый секретарь ИЭОС РАН,
к.х.н. Тулякова Е.Н.

