

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Чистякова Евгения Михайловича «Функциональные арилоксициклотрифосфазены и их влияние на свойства полимеров», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Создание новых полимерных материалов с новыми функциональными свойствами является актуальной задачей на стыке современного материаловедения, органической химии и химии высокомолекулярных соединений. Особенно актуальны полимерные композиции, обладающие повышенными термическими характеристиками, такими как термостабильность, огнезащита, температуры размягчения и стеклования. Подобные материалы востребованы в областях строительства, а также в силовой электротехнике. Работа Чистякова Е.М. посвящена созданию нового подхода к повышению термических свойств эпоксидных полимерных материалов за счет включения в их состав новых производных фосфазенов. Основная цель работы заключалась в разработке препаративных технологически приемлемых методов создания новых эпоксидированных производных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих фрагмент бисфенола А и испытании их в составе различных эпоксидных материалов. Однако на этом пути встает ряд сложных научных и технологических проблем, решению которых посвящена данная диссертация. Прежде всего, необходимо создание препаративных методов селективной модификации гексахлорфосфазена, пригодных для промышленного масштабирования. Затем необходимо обеспечить хорошую смешиваемость синтезированных производных с промышленными отвердителями эпоксидных смол. Для этого необходимо решить задачу выявления взаимосвязи структур модифицированных фосфазенов с их химическими свойствами и технологическими характеристиками. Все эти задачи были успешно решены Чистяковым Е.М. Вариации связующих и мономеров создают огромное поле для исследования и обуславливают необходимость гибкого подхода к дизайну модифицированных компонентов антипиреновых добавок. Различные требования к прочностным, термическим и адгезивным свойствам получаемых композиций накладывают существенное ограничение на используемые типы структур.

Основные пункты научной новизны диссертации:

- разработка удобных препаративных масштабируемых методов синтеза большого набора арилоксифосфазенов, содержащих алкеновые, карбонильные, карбоксильные или амидные группы, дикетоэфирные заместители, оксирановые циклы;

- исследованы свойства синтезированных арилоксифосфазенов и найдены и структурно охарактеризованы супрамолекулярные ассоциаты на их основе;

- детально исследованы свойства новых типов арилоксифосфазенов в качестве отвердителей эпоксидных смол для создания полимерных композиций с широчайшей сферой применения от стоматологии до люминесцентных покрытий и термостойких клеев печатных плат.

Очень важным достижением Чистякова Е.М. является наработка массива экспериментальных данных, который позволяет с высокой долей вероятности спрогнозировать поведение каждого из полученных представителей арилоксифосфазенов при совмещении с каким-либо связующим или мономером для получения сополимеров на их основе.

Диссертация изложена на 280 страницах, содержит 97 рисунков, 15 таблиц и 211 библиографических ссылок. Работа построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы. **Литературный обзор** сфокусирован на синтезе производных фосфазенов с упором на их применение в качестве модификатора антипиреновых свойств полимерных композиций. Глава 3 содержит методическую часть работы и содержит описание используемых методик синтеза, методов физико-химического исследования состава и свойств исследуемых веществ, методики проведенных экспериментов. Глава 4 представляет развернутое описание проведенных работ и полученных соединений и материалов. Далее следуют выводы, в которых суммированы основные достижения работы и список литературных источников.

К сожалению, работа не свободна **от недостатков**, из которых самым существенным является отсутствие в экспериментальной части диссертации данных физико-химического анализа полученных индивидуальных соединений.

Также к работе есть следующие вопросы:

1. Известно, что для исследования водородных связей удобен метод ИК для твердых и жидких образцов, поскольку полосы поглощения водородно-связанной и свободной ОН-групп хорошо разрешаются. Были ли попытки анализа ИК-спектров полученных соединений для определения силы водородной связи?
2. В тексте диссертации часто упоминается «метод *Ab Initio*» наряду с методом DFT (теория функционала плотности). По определению *Ab initio* означает решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений. Обычно подразумевается прямое решение уравнений квантовой механики. Просьба к диссертанту уточнить, какой именно метод решения уравнения Шредингера был использован в работе.
3. Также в работе есть целый ряд неудачных формулировок, понять которые без дополнительной информации представляется затруднительным.
 - a. Текст: «В результате моделирования структуры о-КЭФФ было определено, что молекула о-КЭФФ относится к классу слабых кислот ($9 < pK_a < 14$).» – Возникает вопрос, как структура позволяет сделать заключение о силе кислоты?
 - b. Текст: «Измерения показали, что происходит передача энергии электронного возбуждения от β -дикетогрупп к европию. Об этом свидетельствует независимость спектрального распределения эмиссионных линий в диапазоне 575-650 нм.» – Возникает вопрос, от чего именно не зависит длина волны эмиссии иона европия, и как именно это характеризует процесс передачи энергии именно от дикетонатного фрагмента молекулы?
 - c. Текст: «С использованием квантово-химической обработки результатов рентгено-дифракционного анализа АФ с альдегидными группами установлено, что...» – Возникает вопрос, как именно были применены методы квантовой химии для анализа данных РСА?

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. **Достоверность** полученных автором результатов подтверждается использованием широкого комплекса современных методов исследования, включающих атомно-абсорбционную спектрометрию, пламенную фотометрию, ионную хроматографию. Степень

достоверности результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением различных физико-химических аттестованных методик измерения, представлением и обсуждением результатов работы на различных международных и российских конференциях, публикациями в научных журналах, а также согласованностью результатов с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях (ИФХЭ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева). Практическая значимость подтверждается получением серии термостойких полимерных композиций с повышенной адгезией к стали для использования в качестве покрытий в аэрокосмической промышленности. Также в работе были созданы новые композиции с использованием нового арилоксифосфазена с повышенной адгезией к зубной ткани, которые имеют большое значение для использования в импортозамещенных стоматологических материалах.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы представлены в материалах 19 научных конференций и опубликованы в 28 статьях в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, в том числе 25 в журналах, входящих в международные базы данных научного цитирования, а также 10 патентов на изобретение.

По своему содержанию диссертационная работа Чистякова Е.М. соответствует паспорту научной специальности 1.4.8. химия элементоорганических соединений в части направлений исследований «разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», «выявление закономерностей типа «структура – свойство» а также «выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

Диссертация Чистякова Е.М. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные решение задач получения фосфазен-модифицированных полимерных композиций технического и медицинского назначения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация **Чистякова Е.М. «Функциональные арилоксициклотрифосфазены и их**

влияние на свойства полимеров» соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, **Чистяков Евгений Михайлович**, заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности **1.4.8. химия элементоорганических соединений (химические науки)**.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальностям

02.00.14 Радиохимия

02.00.03 Органическая химия

Ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии

Химического факультета

ФГБОУ ВО «Московский государственный

университет имени М.В. Ломоносова»

Борисова Н.Е.

Почтовый адрес: 119991, РФ г. Москва, Ленинские Горы, д.1, стр.3

Телефон: 7(495)9393224,

Адрес электронной почты: borisova.nataliya@gmail.com

Наименование Организации: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Дата: «27» сентября 2024г.

