

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Чистякова Евгения Михайловича на тему:

«Функциональные арилоксициклотрифосфазены и их влияние на свойства полимеров», представленную на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальности

1.4.8 «Химия элементоорганических соединений»

Актуальность работы. Фосфазены являются одним из наиболее интересных и привлекающих внимание ученых классов фосфорорганических соединений. За последнее десятилетие фосфазены стали предметом более 1500 научных статей по различным фундаментальным и прикладным научным дисциплинам. Благодаря функциональному разнообразию боковых групп при атомах фосфора материалы на основе фосфазенов подходят для широкого спектра применений, таких как огнестойкие материалы, флуоресцентные датчики, оптоэлектронные устройства, катализаторы, системы доставки лекарств. Фосфазены также могут быть использованы в качестве исходных соединений для построения супрамолекулярных дендримерных или полимерных систем, что имеет большое значение для супрамолекулярной химии. Однако, несмотря на большое количество публикаций в мировой научной литературе, на сегодняшний день остается ряд проблем, связанных с оптимизацией методов синтеза фосфазенов. Среди них следует отметить следующие: 1) в процессе синтезе циклофосфазена, содержащего эпоксидиановые фрагменты, возникает трудность в получении продукта, не содержащего остаточного хлора и бисфенола А; 2) известные методы синтеза карбоксициклофосфазенов и фосфазенов, содержащих аминогруппы, сопровождаются протеканием побочных реакций, что затрудняет их выделение в чистом виде. Решению этих актуальных научных задач и посвящена работа Чистякова Е.М.

Научная новизна работы Чистякова Е.М. не вызывает сомнения. На основе большого объема экспериментальных данных автором получен ряд

закономерностей, имеющих существенное значение как для химии элементоорганических соединений, так и для смежных с ней дисциплин – супрамолекулярной химии, химии высокомолекулярных соединений, кристаллохимии, кристаллографии. В частности диссертантом установлены следующие положения: 1) на степень эпоксициклирования (мет)аллильных групп в (мет)аллильных производных арилоксициклотрифосфазенов не влияют стерические факторы, а определяющим фактором является индуктивный эффект заместителей при двойной связи; 2) тримерный фосфазеновый цикл в молекуле арилоксициклофосфазена, содержащего альдегидные группы в ароматических радикалах, деформируется под воздействием слабых нековалентных взаимодействий с атомами водорода в органических заместителях; 3) в процессе растворной кристаллизации арилоксициклофосфазена, содержащего ацетамидные группы при ароматическом кольце, образуются устойчивые супрамолекулярные ансамбли, состоящих из сольватно-связанных молекул растворителя; 4) доказано, что в арилоксициклофосфазенах с ацетофеноксигруппами, эти группы способны к термической тримеризации с формированием новых бензольных колец и образованием цикломатричного полимера с термостойкостью 420°C и температурой стеклования, превышающей температуру начала деструкции.

Практическая значимость работы. В качестве основных направлений практического применения синтезированных соединений следует отметить следующие: арилоксициклофосфазены, содержащие ацетамидные, аминные или β-карбокситенилфенокси группы, могут быть использованы в качестве отвердителей/антипиренов в эпоксидных композиционных материалах, клеевых составах для авиационной промышленности; арилоксициклофосфазены, содержащие β-карбокситенилфенокси и 4-аллил-2-метоксифенокси группы, являются перспективными соединениями в качестве модификаторов базовых стоматологических композиций благодаря их высокой адгезии к тканям зуба (эмали и дентину) и способности

связываться с гидроксиапатитом. Стоматологические композиции с указанными фосфазеновыми добавками успешно прошли испытания механических и физико-химических свойств, и в их производстве заинтересована компания АО «ОЭЗ «ВладМиВа» (г. Белгород).

Диссертация построена традиционно и состоит из введения (9 страниц), литературного обзора (76 страниц), экспериментальной части (28 страниц), обсуждения результатов (138 страниц), выводов (4 страницы) и списка использованной литературы (19 страниц). Диссертация написана четким и ясным языком и содержит все необходимые для понимания материала схемы, рисунки и таблицы.

Введение. Во введении соискателем показана актуальность и степень разработанности рассматриваемой темы, сформулированы цель и задачи работы, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, положения, выносимые на защиту, методология и методы исследования, апробация результатов работы.

Литературный обзор. В литературном обзоре автор проводит подробный сравнительный анализ литературы в области органоциклофосфазенов, содержащих различные функциональные группы – эпоксидные, карбоксильные, аминные. Обсуждаются методы получения указанных органоциклофосфазенов, их физические и химические свойства и возможные области применения. Отдельный раздел посвящен комплексам тяжелых и благородных металлов (цинка, кадмия, кобальта, меди, рутения), и редкоземельных элементов с органоциклофосфазенами. Не совсем понятно зачем автор ссылается в литературном обзоре на свою статью (ссылка [35]), результаты которой в дальнейшем обсуждает в соответствующей главе диссертации.

Экспериментальная часть. Экспериментальная часть состоит из трех разделов, посвященных физическим свойствам исходных веществ, методам синтеза арилоксициклофосфазенов и полимерных композиционных материалов на их основе, и методам анализа. Автор диссертации подробно

описывает методики синтеза арилоксициклофосфазенов и способы их выделения в чистом виде. Диссертант использует современные методы физико-химического анализа – ядерный магнитный резонанс на ядрах ^1H , ^{31}P , ^{13}C , масс-спектрометрию с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией/ионизацией и времяпролетным детектором. Однако не приводит описания полученных данных в методике синтеза веществ. Для характеристики полученных соединений автор использует инфракрасную спектроскопию, синхронный термический анализ, динамический механический анализ, рентгенодифракционный анализ, энергодисперсионную спектрометрию, и приводит подробное описание кристаллографических данных кристаллических арилоксициклофосфазенов.

Обсуждение результатов

Исследования диссертант осуществлял по следующим шести направлениям:

1. Синтез эпоксидных смол на основе арилоксициклотрифосфазенов;
2. Синтез и исследование свойств гекса-*n*-ацетамидофеноксциклотрифосфазена, использование его в качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20;
3. Синтез аминофосфазенов в массе аминов на примере гекса-*n*-формилфеноксциклотрифосфазена и изофорондиамин, отверждение ими эпоксидной смолы DER-354;
4. Синтез карбоксиарилоксициклотрифосфазенов, получение на их основе высокоадгезионных эпоксидных и метакриловых композиций;
5. Синтез азометиновых производных арилоксифосфазенов с полимеризационноспособными $\text{C}=\text{C}$ связями;
6. Синтез фосфазенов, содержащих β -дикетогруппы, и полимерных енаминокетонов на их основе.

1. Эпоксидные смолы на основе арилоксициклотрифосфазенов.

В данном разделе автор приводит способы решения проблем, связанных с трудностью удаления избытка дифенилолпропана в процессе

синтеза эпокси фосфазенов и присутствием остаточного хлора в продукте. Вначале диссертантом было предложено проводить синтез эпокси фосфазенового модификатора эпоксидных смол в три этапа. На первом этапе диссертантом был синтезирован монофенолят дифенилолпропана. Использование диоксана в качестве растворителя позволило отделить избыток дифенилолпропана от фенолята, который в отличие от дифенилолпропана нерастворим в диоксане. На втором этапе диссертант синтезировал гидроксиарилокси фосфазен в кипящем тетрагидрофуране, используя восьмикратный мольный избыток фенолята по отношению к гексахлорциклотрифосфазену. На третьем этапе гидроксиарилокси фосфазен был переведен в солевую форму и обработан эпихлоргидрином в среде этанола. Однако полученный эпокси фосфазен представлял собой смесь продуктов и содержал примерно 2% остаточного хлора.

В качестве альтернативы трехстадийному методу синтеза эпокси фосфазена был предложен синтез с использованием натриевой соли моно(мет)аллилового эфира дифенилолпропана в среде диглима с последующим эпоксидированием м-хлорнадбензойной кислотой.

Основным достижением этого раздела диссертации следует отметить подтверждение влияния индуктивных эффектов при двойной связи на степень эпоксидирования арилокси фосфазенов, используя модельную реакцию с участием низкомолекулярного монометаллилового эфира дифенилолпропана, и установление протекания перегруппировки Кляйзена при нагревании металлильного производного арилоксициклофосфазена.

2. Синтез и исследование свойств гекса-*n*-ацетамидофеноксциклотрифосфазена, использование его в качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20.

Наиболее интересными и практически значимыми результатами настоящего раздела диссертации являются предложенный метод получения монокристаллов гекса-*n*-ацетамидофеноксциклотрифосфазена,

закрывающийся в порционном введении этанола (растворитель) суспензию фосфазена в тетрагидрофуране с последующим охлаждением, и установление растворимости фосфазена в эпоксидной смоле ЭД-20. Полученный отвержденный продукт является негорючим и образует пористый кокс после сгорания, что делает возможным его применение фосфазена в качестве антипирена для эпоксидных композиций.

3. Синтез аминифосфазенов в массе аминов на примере гекса-*n*-формилфеноксициклотрифосфазена и изофорондиамин, отверждение ими эпоксидной смолы DER-354.

Диссертантом предложен метод получения жидкого отвердителя эпоксидных смол на основе гекса-*n*-формилфеноксициклотрифосфазена и изофорондиамин в большом молярном избытке последнего. Синтезированный отвердитель повысил огнестойкость эпоксидной смолы DER-354, причем содержание фосфора в отвержденной смоле составило менее 1 мас. %.

4. Синтез карбоксиарилоксициклотрифосфазенов, получение на их основе высокоадгезионных эпоксидных и метакриловых композиций.

Диссертантом с высокими выходами (около 90%) синтезированы изомерные карбоксиэтилфеноксициклотрифосфазены с использованием реакции Кневенагеля-Дебнера в среде кипящего пиридина и в присутствии каталитических количеств пиперидина. Следует отметить грамотный подход диссертанта к характеристике строения, физических свойств полученных фосфазенов, позволивший установить их потенциальную совместимость с эпоксидными смолами и наметить области их практического применения.

Эпоксидная смола, отвержденная арилоксициклофосфазеном, содержащим фенокси- и β -карбоксиэтилфенокси группы, обладала высокой адгезией к стали Ст3, успешно прошла тест на вертикальное горение и образовывала пористый коксовый остаток в процессе испытания на стойкость к горению. Поэтому полученная отвержденная смола, по мнению

диссертанта, может быть использована для изготовления клеев горячего отверждения.

5. Синтез азометиновых производных арилоксифосфазенов с полимеризационноспособными C=C связями.

Наиболее интересным и практически значимым результатом настоящего раздела диссертации является разработанный диссертантом альтернативный способ получения монокристаллов гексакис-[4-{(N-аллилимино)метил}фенокси]циклотрифосфазена, основанный на осаждении соединения парами летучего растворителя из раствора в малолетучем растворителе в замкнутом пространстве, заполненном инертным газом.

6. Синтез фосфазенов, содержащих β -дикетогруппы, и полимерных енаминокетонов на их основе.

Диссертантом разработан новый метод получения арилоксициклофосфазенов, содержащих β -дикетонатные фрагменты, который, в отличие от конденсации Кляйзена, не сопровождается протеканием побочных реакций. На первой стадии альдегидные группы в гекса-*n*-формилфеноксициклотрифосфазене восстанавливали боргидридом натрия, на второй стадии – обрабатывали полученный продукт тионилхлоридом. В результате был получен фосфазен, содержащий бензилхлоридные группы, способные вступать в реакцию C-алкилирования с дикетонами. На третьей стадии фосфазен реагировал с избытком ацетилацетоната натрия в присутствии каталитических количеств иодида калия. В качестве растворителей диссертантом были апробированы тетрагидрофуран, диглим, диметилсульфоксид и диметилформамид, и с помощью масс-спектрометрии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса установлено, что наилучшим для проведения реакции является диметилформамид. В результате, был получен арилоксициклотрифосфазен, содержащий шесть β -дикетонатных групп, с высоким выходом (85%).

На основе синтезированного фосфазена получены термостойкие и гидрофобные координационные полимеры с европием (III), которые являются перспективными для создания органических светодиодов.

Выводы включают 11 пунктов и соответствуют структуре диссертационной работы. Надежность и достоверность выводов не вызывают сомнений. Они подтверждаются экспериментальными данными работы.

По рецензируемой диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. Целью работы ставилось «синтез и выделение в чистом виде арилоксициклотрифосфазенов». При этом [(карбоксиэтинил)фенокси]феноксициклотрифосфазены (продукт XI) и [(карбоксиэтинил)фенокси] (4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазены (продукт XIV) получены в виде смеси различных продуктов. Почему не проводилось разделение этих смесей и выделение в индивидуальном состоянии искомым продуктов.
2. Для доказательства чистоты и строения новых соединений необходимо применить комплекс современных методов анализа. Автор использует их при обсуждении результатов своей работы, но почему-то не приводит ни одного описания спектров ЯМР и MALDI-TOF в экспериментальной части работы.
3. При синтезе аминоксифосфазенов в массе изофорондиамин (ИДА) были получены новые арилоксициклотрифосфазены. Почему они не выделялись в индивидуальном состоянии и не исследовались современными физико-химическими методами?
4. Оценивались ли молекулярные массы полученных полимеров 1-4?
5. В работе отмечено, что «при изучении люминесценции полимера 5 было установлено, что квантовые выходы оказались гораздо ниже, чем для исходного металлокомплекса XXII». О каких значениях квантовых выходов идет речь?

6. На большинстве представленных в работе протонных спектрах ЯМР не приведены значения интегральных интенсивностей.
7. В тексте диссертации присутствует ряд опечаток, пропущены знаки препинания.

Замечания по работе не имеют принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы.

Автореферат и опубликованные труды соответствуют содержанию диссертационной работы и раскрывают ее основные положения. Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе Чистякова Е.М. в науку.

Следует отметить наличие 10 патентов РФ на изобретения.

Содержание диссертации соответствует паспортам специальности 1.4.8 «Химия высокомолекулярных соединений» в части п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство» и п.7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

Диссертационная работа Чистякова Е.М. «Функциональные арилоксициклотрифосфазены и их влияние на свойства полимеров» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой осуществлено решение крупной научной проблемы направленного синтеза ряда арилоксициклофосфазенов, содержащих в ароматических радикалах эпоксидные, карбоксильные, аминные, β -дикетогруппы, а также производных, комбинирующих в молекуле фосфазена карбоксильные и другие группы, установлены взаимосвязи между строением и свойствами полученных арилоксициклотрифосфазенов, что имеет важное теоретическое и практическое значение.

По актуальности и научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертация Чистякова Е.М.

«Функциональные арилоксициклотрифосфазены и их влияние на свойства полимеров» соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор, **Чистяков Евгений Михайлович**, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности **1.4.8 Химия элементоорганических соединений (химические науки)**.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности

1.4.7 – высокомолекулярные соединения

Ведущий научный сотрудник,

Руководитель лаборатории функциональных

материалов для органической

электроники и фотоники

ФГБУН ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН



Борщев О.В.

Почтовый адрес: 117393, Москва, ул. Профсоюзная д.70

Телефон: 89067818420

Адрес электронной почты: borshchev@ispm.ru

Наименование Организации: ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук»

Дата: *23.09.2024*

Подпись д.х.н. О.В. Борщевой заверяю

Ученый секретарь ФГБУН ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН

к.х.н. Гетманова Е. В.

