



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru; <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

11.09.2024 № Р103-65-101-128у

На № _____

Председателю диссертационного совета
74.1.001.01

академику РАН
П.А. Стороженко

г. Москва, Шоссе Энтузиастов, д. 38

ИНХС РАН направляет официальный отзыв ведущей организации на диссертационную работу 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.

Приложение: Отзыв на 11 (одиннадцати) стр. в 2 экз.

Директор чл.корр. РАН

А.Л. Максимов

Исп. Ю.В. Костина
(495) 954-42-75

УТВЕРЖДАЮ

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской
академии наук (ИНХС РАН),
д.х.н. чл.-корр. РАН



Максимов А.Л.

сентября 2024 г.**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) на диссертационную работу 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

Актуальность исследования.

Арилоксициклотрифосфазены являются перспективными соединениями для практического применения в различных областях химической промышленности, поскольку придают материалам на их основе комплекс ценных свойств, таких как термо-, морозо- и огнестойкость, повышенные физико-механические характеристики, хорошую совместимость с биологическими тканями и др.

Особый интерес представляют функциональные арилоксициклотрифосфазены, которые, в частности, используют в качестве

(co)мономеров и модификаторов полимеров и композитов. Арилоксициклотрифосфазены представляют большой интерес для науки и материаловедения, так как могут использоваться в инновационных материалах для авиационно-космической отрасли, автомобильной промышленности, строительной сферы, электротехники, медицины и др.

Несмотря на высокую исследовательскую активность в области функциональных арилоксициклотрифосфазенов, остаются актуальными вопросы по их синтезу и предлагаемым методикам, большинство из которых не позволяют получить арилоксициклотрифосфазены заданного состава и химического строения. Таким образом, разработка новых методик и подходов к синтезу функциональных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих бисфенольные, карбоксильные, амидо-, amino-, β -дикетогруппы и используемых в качестве (co)мономеров или добавок к полимерным связующим, представляет собой **актуальную** задачу.

Диссертационная работа построена по классической схеме и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список сокращений и условных обозначений и список использованной литературы, включающего 224 наименований. Работа изложена на 280 страницах и содержит 97 рисунков и 15 таблиц.

Во введении автором сформулированы актуальность работы, степень разработанности темы исследования, цели и задачи работы, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, личный вклад автора и сведения об апробации работы.

В литературном обзоре автор подробно рассматривает имеющиеся подходы к синтезу арилоксициклотрифосфазенов с различными функциональными группами (эпоксидными, карбоксильными, аминными), а также их свойства и применение. Далее логично представлено рассмотрение лигандов и металлокомплексов на основе amino- и кислородсодержащих органоциклотрифосфазенов, которым посвящена значительная часть экспериментальной работы, выполненной автором диссертации.

Обсуждение результатов состоит из *трех* больших подразделов, посвящённых синтезу арилоксифосфазенов для использования в качестве компонентов эпоксидных композиций, синтезу карбоксиарилоксициклотрифосфазенов для модификации стоматологических пломбирочных композиций и арилоксициклотрифосфазенам, применяемым в качестве хелатирующих лигандов в составе полимеров.

Следует признать оригинальным решение автора диссертации синтезировать эпоксисодержащие арилоксифосфазены взаимодействием моноаллиловых эфиров бисфенола А с гексахлорциклотрифосфазеном и дальнейшее их эпоксидирование м-хлорнадбензойной кислотой. Наилучший результат был получен в реакциях с монометаллиловым эфиром бисфенола А, в которых эпоксидное число (13,2 %) было близко к расчетному (13,4 %), что свидетельствует о полноте протекания реакции эпоксидирования в выбранных условиях.

Основываясь на результатах проведенных экспериментов, автором была обоснована и подтверждена гипотеза о влиянии индуктивных эффектов на процесс эпоксидирования (мет)аллильных производных, расширяя область ее применения в области фосфоразотистых соединений.

Показана возможность использования синтезированного гекса-п-ацетамидофеноксциклотрифосфазена в качестве отвердителя ЭД-20 с образованием отвержденного материала с высшей категории стойкости к горению V-0. Однако кристаллическое фазовое состояние гекса-п-ацетамидофеноксциклотрифосфазена оказывало негативное влияние на совместимость с отверждаемыми смолами при их взаимном растворении, поэтому автор отмечает важность синтеза именно жидких низковязких аминоксифосфазенов.

Автор с успехом реализовал подход к синтезу аминоксифосфазеновых отвердителей непосредственно в среде промышленного отвердителя изофорондиамин на примере его взаимодействия с гекса-п-формилфеноксциклотрифосфазеном. Изофорондиамин в этих

экспериментах был взят в избытке, а количество введенного фосфазена влияло на вязкость приготовленного отвердителя. Разработанный способ синтеза аминоксодержащих арилоксициклотрифосфазенов позволяет получать эпоксидные композиции с возможностью изготовления на их основе изделий и материалов с пониженной горючестью.

Значительная часть диссертации Е.М. Чистякова посвящена всестороннему изучению строения и свойств синтезированных карбоксиарилоксициклотрифосфенов современными методами физико-химического анализа. С использованием рентгеноструктурного анализа и проведенных на его основе квантово-механических расчетов были определены нековалентные межатомные взаимодействия, ответственные за организацию внутримолекулярной структуры карбоксиарилоксифосфазенов. Стоит отметить, что данные расчеты являются достаточно важными, в том числе для решения проблемы совместимости указанных арилоксифосфазенов с различными связующими. В связи с этим автором был предложен подход к уменьшению внутримолекулярных взаимодействий за счет введения других ароматических радикалов. Разработанные на основе таких карбоксиарилоксифосфазенов со сниженным содержанием карбоксильных групп эпоксидные композиции оказались пригодными в качестве высокоадгезионных клеев горячего отверждения с высшей категорией стойкости к горению V-0.

Автором показано, что полностью аморфные смешанные карбоксиарилоксифосфазены, содержащие в своем составе, помимо β -карбоксиэтилфеноксид-, 4-аллил-2-метоксифеноксигруппы, можно совмещать с базовыми метакриловыми композициями и использовать в восстановительной стоматологии в качестве высокоадгезионных пломбирочных составов.

Отличительной особенностью рецензируемой диссертации является ее практическая направленность: синтезированные новые олигомеры в

большинстве своем были испытаны в качестве модификаторов стоматологических пломбировочных композиций.

Автор также синтезировал и выделил в чистом виде ряд арилоксициклотрифосфазенов с азометиновыми и β -дикетогруппами, имеющих потенциальное применение в качестве хелатирующих лигандов в составе полимеров. Так, с участием β -дикетифосфазена было получено люминесцентное покрытие с высокой адгезией к стеклу, краевым углом смачивания 101° и термостойкостью 300°C .

В экспериментальной части приведена информация о реагентах и методах исследования, подробно описаны синтезы арилоксициклотрифосфазенов с эпоксидными, карбоксильными, амидными, аминными функциональными группами, в том числе модельных соединений. Представлены рецептуры приготовления соответствующих композиций на основе арилоксициклотрифосфазенов, методики получения хелатирующих лигандов, включающих азометиновые производные арилоксифосфазенов с полимеризационноспособными $\text{C}=\text{C}$ -связями и циклотрифосфазены с β -дикетогруппами, а также полимеров на их основе.

Выводы работы достаточно обширны и содержат информацию об основных достижениях диссертационного исследования.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение:

- Разработаны методы и подходы, позволившие получить и охарактеризовать в виде индивидуальных соединений ряд арилоксициклотрифосфазенов, содержащих в ароматических радикалах эпоксидные, амидные, аминные, карбоксильные и β -дикетогруппы;
- На примере (мет)аллильного производного арилоксициклотрифосфазена показано, что на степень эпоксидирования (мет)аллильных групп не влияют стерические факторы, а определяющим фактором являются электронные эффекты, в частности индуктивный;

- Разработаны новые методы растворной кристаллизации больших молекул, позволяющие получать монокристаллы арилоксифосфазенов, содержащих даже сильно разупорядоченные заместители;
- Показана возможность получения на основе арилоксифосфазенов довольно стабильных супрамолекулярных ансамблей, состоящих из сольватов растворителя, включенных в кристаллическую решетку фосфазена;
- Впервые установлена возможность использования арилоксифосфазенов с амидными группами в качестве отвердителя эпоксидных смол, определены условия их совмещения;
- Показана возможность получения изомерных арилоксифосфазенов с аминогруппами в массе аминов и эффективность использования таких продуктов в качестве отвердителя эпоксидных смол;
- Посредством квантово-химического моделирования с использованием результатов рентгено-дифракционного анализа арилоксифосфазенов с альдегидными группами установлено, что тримерный фосфазеновый цикл является сравнительно гибким и деформируется под воздействием слабых нековалентных взаимодействий с атомами водорода в органических заместителях;
- На основании проведенных расчетов построена модель синтезированного арилоксифосфазена, содержащего в ароматическом радикале β -карбокситенильные группы, внутримолекулярный каркас которого сформирован прочными внутримолекулярными водородными связями; установлено, что этот каркас препятствует кристаллизации соединения, которая начинается только после разрушения водородных связей при 190°C в твердой фазе;
- Показано, что за счет уменьшения содержания в арилоксифосфазенах карбоксильных групп с частичной их заменой на другие, возможно получение полностью аморфных продуктов, хорошо растворимых в

некоторых связующих и мономеров и являющихся эффективными модификаторами;

- Обнаружено и доказано, что в арилоксифосфазенах с ацетофеноксигруппами эти группы способны к термической тримеризации с формированием новых бензольных колец и образованием термостойкого цикломатричного полимера;

- Разработана стратегия синтеза, позволяющая получать содержащие европий (III) люминесцентные полимерные пленки на основе β -дикетофосфазена и кремнийорганического сомономера 3-аминопропилтриэтоксисилана.

Достоверность результатов диссертации не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных экспериментальных методов исследования, физико-химическими методами анализа (структура синтезированных соединений), апробацией результатов на многочисленных конференциях и публикацией в высокорейтинговых научных журналах. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 25 статьях в рецензируемых научных журналах, 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 16 тезисах докладов, получено 10 патентов на изобретение. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Выводы из диссертационной работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений в пунктах «1. Синтез, выделение и очистка новых соединений», «2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», «4. Развитие теории химического строения элементоорганических соединений», «5. Разработка новых экспериментальных и теоретических методов изучения строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических

соединений», «6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство», «7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. На стр. 13 Литературного обзора неудачно сформулировано предложение: «В качестве исходных веществ для получения большинства органофосфазенов являются хлорфосфазены ...».
2. На стр. 30 литературного обзора в тексте к схеме 2.22 указано: «В качестве специфических методов получения карбоксифосфазенов можно отметить реакцию бромфеноксифосфазенов с н-бутиллитием и последующим карбоксилированием диоксидом углерода», однако в схеме 2.22 отсутствует реакция карбоксилирования диоксидом углерода.
3. На страницах 35, 42, 51, 52 отсутствуют ссылки на описанные исследования. Например, на стр. 35 в предложении: «Японский ученый Мията установил ...» отсутствует ссылка и т.д.
4. В экспериментальной части в пункте 3.2 представлены методики синтезов, в которых синтезируемые соединения указаны как продукты или соединения с нумерацией I-XXII. Для того чтобы понять, чем конкретно являются эти продукты или соединения, и что, собственно, синтезируется в методике, нужно переходить в соответствующий подраздел обсуждения результатов, где эти продукты представлены, что не очень удобно.
5. Буквенная индексация на рисунках диссертации оформлена не однообразно: то маленькими, то большими буквами, то кириллицей, то латиницей.
6. На стр. 147 «наблюдается лишь скачок теплоемкости образца в интервале 110–100°C...»; не ясно, почему температура указана от большей к меньшей.

