

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 74.1.001.01, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ АО «ГНИИХТЭОС», ГК «Ростехнологии»,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело N __
решение диссертационного совета от 24 октября 2024г пр. N 1

О присуждении Чистякову Евгению Михайловичу, гражданину РФ ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Функциональные арилоксициклотрифосфазены и их влияние на свойства полимеров» по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений принята к защите 14 июня 2024г пр. № 2 диссертационным советом 74.1.001.01, созданным на базе Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростехнологии» (АО «ГНИИХТЭОС»), 105118, Россия, г. Москва, Шоссе Энтузиастов 38, созданного в соответствии с приказом Министерства образования и науки РФ №105 н/к от 11.04.2012г.

Соискатель Чистяков Евгений Михайлович 13 февраля 1982 года рождения

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез и превращения олигоарилоксициклотрифосфазенов» защитил в 2011 году в диссертационном совете, созданном на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Работает доцентом в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – доктор химических наук, профессор Филатов Сергей Николаевич, Российский химико-технологический университет имени Д.И.

Менделеева, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, кафедра химической технологии пластических масс, профессор.

Официальные оппоненты:

Борисова Наталия Евгеньевна, доктор химических наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра радиохимии, ведущий научный сотрудник, Борщев Олег Валентинович, доктор химических наук, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, лаборатория функциональных материалов для органической электроники и фотоники, заведующий и Брель Валерий Кузьмич, доктор химических наук, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, лаборатория фосфорорганических соединений, заведующий, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН в своем положительном отзыве, подписанном Асаченко Андреем Федоровичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией органического катализа указала, что отличительной особенностью рецензируемой диссертации является ее практическая направленность: синтезированные новые олигомеры в большинстве своем были испытаны в качестве модификаторов стоматологических пломбировочных композиций.

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

Достоверность результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных экспериментальных методов исследований, физико-химическими методами анализа, 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, 19 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.

В качестве замечаний отмечается:

- некоторые неудачно сформулированные предложения;
- на стр. 30 литературного обзора в схеме 2.22 отсутствует реакция карбоксилирования диоксидом углерода;
- отсутствие ссылок в некоторых случаях;
- 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, что бы понять, чем конкретно являются эти продукты или соединения, и что, собственно синтезируется в методике, нужно перезаходить в соответствующий подраздел обсуждения результатов, где эти продукты представлены, что не очень удобно;
- не однообразно оформленная буквенная индексация;
- на стр. 147 «наблюдается лишь скачок теплоемкости образца в интервале 110-100°С...», не ясно почему температура указана от большей к меньшей;
- на стр.157 при описании продуктов реакции формилсодержащего фосфазена с изофорондиамином представлен только фрагмент ЯМР¹H спектра в области слабого поля (4-10 м.д.), что не позволяет в полной мере оценить строение органических фрагментов, имеющих сигналы протонов в области сильного поля;
- на стр.228 представлен «спектр продуктов реакции соединения XXVII с алкоголятом ацетона». Что такое алкоголят ацетона?
- на стр. 235, рис. 4.85 гидроксильный протон отнесен к области 16,3 м.д. Чем объясняется причина такого дезэкранирования ядра протона?
- мало внимания уделено оценке стабильности разрабатываемых полимерных материалов в условиях их потенциальной эксплуатации.

Высказанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и научную значимость проведенного исследования, которое соответствует всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИВС РАН, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, МИРЭА - РТУ, КФУ (Казанский федеральный университет),

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН (Институт органической и физической химии и м. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) и др.

Диссертационная работа Чистякова Е.М. «Функциональные арилоксициклотрифосфазены и их влияние на свойства полимеров» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований по влиянию строения и структуры функциональных арилоксициклотрифосфазенов на свойства полученных на их основе полимерных материалов разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение.

По своему содержанию диссертационная работа соответствует направлениям исследования специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений и полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор, Чистяков Е.М. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Соискатель имеет 106 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано в соавторстве 28 научных статей в рецензируемых изданиях общим объёмом 290 страниц, из которых 4 обзорные и 24 исследовательские работы, 10 патентов и 19 тезисов докладов.

Наиболее значительные четыре обзорные статьи общим объемом 122 страницы.

Так, в обзоре «**Chistyakov E.M., Panfilova D.V., Kireev V.V. Carboxyl derivatives of phosphazenes // Russian Journal of General Chemistry, 2017, 87(5), 997–1006**» соискателем был проведён анализ литературы, посвящённой существующим методам получения карбоксильных производных фосфазенов.

В трёх других обзорах «**Nikovskii I.A., Chistyakov E.M., Tupikov A.S. Phosphazene-Containing Ligands and Complexes on Their Base // Russian Journal of General Chemistry, 2018, 88(3), 474–494; Yudaev P.A., Kolpinskaya N.A., Chistyakov E.M. Organophosphorous extractants for metals // Hydrometallurgy, 2021, 201,**

105558; Yudaev, P.; Chistyakov, E. Chelating Extractants for Metals. Metals 2022, 12, 1275» критически рассмотрены возможности образования комплексов фосфорорганическими соединениями и хелатирующими агентами, в том числе фосфазенами.

Результаты, полученные при написании обзорных статей, были задействованы при подготовке раздела «Обзор литературы» диссертации.

В экспериментальных работах Чистяковым Е.М. описаны разработанные им методики синтезов функциональных арилоксифосфазенов, и охарактеризованы их термические, спектральные, физико-химические, оптические и другие свойства. В ряде статей соискателем интерпретированы результаты исследования полимерных материалов на основе синтезированных фосфазенов. Например в исследовании **«Orlov A.V., Konstantinova A.O., Korotkov R.F., Yudaev P.A., Mezhuev Y.O., Terekhov I.V., Gurevich L., Chistyakov E.M. Epoxy Compositions with Reduced Flammability Based on DER-354 Resin and a Curing Agent Containing Aminophosphazenes Synthesized in Bulk Isophoronediamine // Polymers, 2022, 14, 3592»** описан синтез аминосодержащего арилоксифосфазена в массе промышленного амина, с помощью которого получены эпоксидные композиции с пониженной горючестью.

Ряд работ, подготовленных соискателем, носят фундаментальный характер – им был отмечен ряд поведенческих особенностей функциональных фосфазенов, таких как различные перегруппировки, внутри- и межмолекулярные реакции сопровождающиеся образованием полимеров, а также деформация фосфазенового цикла под влиянием слабых нековалентных взаимодействий в работе **«Bobrov M.F., Buzin M.I., Primakov P.V., Chistyakov E.M. Investigation of hexakis[2-formylphenoxy]cyclotriphosphazene structure by single crystal X-ray diffraction and computer simulation // Journal of Molecular Structure, 2020, 1208, 12789»**.

Полученные при подготовке статей экспериментальные данные использовались при написании раздела «Обсуждение результатов», а также отражали соответствие этих результатов мировому уровню в разделе «Обзор литературы».

Также соискатель опубликовал по теме диссертации 19 тезисов докладов, два из которых проиндексированы в международных научных базах данных (Scopus/Web of Science) и получил десять патентов на изобретения.

Результаты научных исследований, представленные на конференциях, были получены при участии соискателя, что свидетельствует о его весомом научном вкладе в подготовку данных научных работ. Суммарный объем опубликованных тезисов докладов по теме диссертации 52 страницы.

Авторский вклад при подаче заявок на выдачу патентов соискателя заключается в авторстве идеи создания каждого отдельного изобретения. Общий объем описания изобретений к патентам, размещенный в информационной базе Федерального института промышленной собственности составляет 20 страниц текста.

Научные результаты, полученные при подготовке диссертации и отраженные в тезисах докладов, были доложены соискателем на международных, всероссийских и научно-практических конференциях.

Весь список научных публикаций, приведенных в диссертационной работе, соответствует ее теме, материалу и выводам.

В диссертационной работе отсутствуют какие-либо недостоверные сведения об опубликованных научных работах.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Волгоградский государственный технический университет.

Полностью положительный.

Кольский научный центр РАН

В качестве пожелания к автореферату хотелось бы отметить некоторую нехватку кристаллографической информации по полученным соединениям. Поскольку кристаллы арилоксициклофосфазенов и их производных характеризуются значительным структурным разупорядочением, то было бы интересным и важным отразить качество структурных данных.

ООО «Завод пластиковых изделий»

1. При рассмотрении композиций на основе ЭД-20 гекса-парацетамидофеноксиклотрифосфазена (соединение VIII) не понятны принципы

приготовления композиции, т.к. температура плавления соединения VIII лежит выше температуры термической стабильности эпоксидной смолы, у которой критической температурой раскрытия эпоксидного цикла является 120°C и не приведены условия отверждения эпоксидной смолы аминофосфазеном.

2. При использовании гекса-п-формилфеноксциклотрифосфазена (п-ФФФ) в качестве модификатора (до 20% отвердителя эпоксидной композиции) не рассматривается влияние на реологию и время жизнеспособности композиции.

3. Там же автором отмечается «увеличение содержания фосфазена в композициях, улучшается их адгезия к стали, что можно объяснить увеличением в составе материала азометиновых групп, которые способны к координации многих металлов, входящих в состав сплава...», такая формулировка не совсем корректна.

4. Автором отмечается: «Таким образом, разработанные композиции на основе продукта XI являются пригодными в качестве высокоадгезионных негорючих клеев горячего отверждения, однако данных кроме оценки адгезии к Ст3 никаких иных данных не приводится, так же, как и данных о физико-механических характеристиках материала.

5. В тексте автореферата много стилистических оборотов, которые не совсем корректны к употреблению в докторской диссертации.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Возникает вопрос о экономической целесообразности использования полученных фосфазенсодержащих модификаторов полимерных матриц, так как, очевидно, что синтез подобных соединений является многостадийным и весьма затратным.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что их область научных исследований близка к теме диссертационной работы, они известны своими достижениями и широким спектром научных трудов по данной тематике, имеют многочисленные публикации в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые методы и подходы, позволяющие получать арилоксифосфазены, содержащие в ароматических радикалах эпоксидные, карбоксильные, аминные, β -дикетогруппы, а также производные, комбинирующие в молекуле фосфазена карбоксильные и другие группы;

доказана перспективность использования полученных арилоксифосфазенов в качестве модификаторов полимерных материалов, используемых в различных областях материаловедения.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны зависимости между строением и свойствами полученных арилоксифосфазенов, а именно влияние природы их функциональных групп и их положение в ароматическом кольце на ряд физических, химических, физико-химических свойств.

Применительно к проблематике диссертации результативно:

изложены идеи использования известных в органическом и элементоорганическом синтезе реакций для получения функциональных фосфазенов с заданным строением и/или составом с учётом специфики данного класса соединений;

раскрыты представления о преобладании электронных эффектов перед стерическими факторами в процессе согласованного механизма реакции на примере эпоксидирования;

использован комплекс существующих базовых методов исследования – термических, структурных, спектральных, физико-химических, который в совокупности с методами молекулярного моделирования, позволил выдвинуть и подтвердить гипотезу о гибкости фосфазотриенового цикла под влиянием слабых нековалентных взаимодействий.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены стоматологические композиции на основе синтезированных арилоксифосфазенов с повышенной адгезией к зубной ткани, материал апробирован на АО Экспериментальный завод ВладМиВа»;

определены основные характеристики полимерных материалов, модифицированных функциональными фосфазенами, позволяющие оценить перспективы практического применения этих материалов в отдельных областях человеческой деятельности;

представлен массив экспериментальных данных, позволяющий с высокой долей вероятности спрогнозировать влияние каждого из полученных представителей арилоксифосфазенов на свойства различных связующих или мономеров в будущих исследованиях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании с применением апробированных методов исследования; достоверность полученных результатов работы обеспечивается большим объёмом опытных данных, использованием современных методик эксперимента; обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена воспроизводимостью результатов;

использованы современные методы исследования - растворная ^{31}P , ^1H , ^{13}C и твердотельная ^{13}C ЯМР спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, оптическая интерферометрия, динамический механический анализ, ротационная вискозиметрия, малоугловое рентгеновское светорассеяние, сканирующая электронная микроскопия, флуориметрия; также были проведены физико-механические (испытания на растяжение, сжатие, адгезионную прочность, микротвердость) и физико-химические (водорастворимость, водопоглощение, краевой угол смачивания) методы испытаний, метод оценки стойкости к горению проводили согласно тесту UL-94; модели молекулярной структуры арилоксифосфазенов были созданы с применением квантово-химических расчетов основанных на функционале электронной плотности B3LYP/6-311++G (d,p) или методами AB INITIO в базисе 6-311G** и методом DFT-RBE0/6-311g** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в программу Firefly.

Личный вклад соискателя состоит в:

выборе направления исследования, постановке цели и задач, определении методов и подходов при постановке экспериментов, разработке способов выделения, очистки, кристаллизации полученных соединений, интерпретации полученных результатов, систематизации и анализе данных, формулировании научных заключений и написании публикаций.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

На заседании 24 октября 2024 года диссертационный совет принял решение за решение научной проблемы, имеющей важное хозяйственное значение присудить Чистякову Е.М. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 16 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 13, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель

диссертационного совета

Стороженко Павел Аркадьевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

Кирилина Надежда Ивановна

«25» октября 2024г