

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.01, созданного на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от «31» мая 2018 года, протокол № 19

О присуждении Горлову Михаилу Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и полимеризация N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и химические превращения образующихся олиго- и полидихлорфосфазенов» в виде рукописи по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки, принята к защите «29» марта 2018 года, протокол № 10, диссертационным советом Д 212.204.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9, приказ о создании диссертационного совета от «11» апреля 2012 года № 105/нк).

Соискатель Горлов Михаил Владимирович, «28» мая 1990 года рождения, в 2012 году окончил Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки, освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки в 2016 году. Работает в должности ведущего инженера на кафедре химической технологии пластических масс в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки.

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии пластических масс в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки.

Научный руководитель – кандидат химических наук Бредов Николай Сергеевич, гражданин Российской Федерации, доцент кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Кирилин Алексей Дмитриевич, гражданин Российской Федерации, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский технологический университет», Москва;

Кандидат химических наук Скоротецкий Максим Сергеевич, младший научный сотрудник лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва

дали *положительные* отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, в своем *положительном* заключении, подписанном доктором химических наук, профессором Финкельштейном Евгением Шмеровичем, главным научным сотрудником лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, указала, что Горлов Михаил Владимирович безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения (отзыв заслушан и одобрен на коллоквиуме лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений «03» мая 2018 года, протокол №6).

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 15 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 работы.

В работах изложены основные положения диссертации, касающиеся разработки метода синтеза N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина непосредственным взаимодействием гексаметилдисилазана и пентахлорида фосфора, изучения влияния условий реакции на состав и количество итоговых продуктов, а также особенностей получения органозамещенных фосфазенов и фосфониллов. Все работы опубликованы в соавторстве, личный вклад соискателя составляет не менее 70% и состоит в непосредственном участии в планировании работ, проведении всех экспериментов, обработке экспериментальных данных, обсуждении результатов, формулировке выводов и написании статей. Монографий, депонированных рукописей нет. Соискателем опубликовано 10 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов, получено 2 патента. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Gorlov M.V., Bredov N.S., Esin A.S., Kireev V.V. A Direct Synthesis of $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ from PCl_5 and Hexamethyldisilazane // J. Organomet. Chem. 2016. V.818. P. 82-84.

2. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Горлов М.В., Киреев В.В., Филатов С.Н., Посохова В.Ф., Чуев В.П. Метакрилатные композиции, модифицированные олигосилсесквиоксанами с метакриловыми и циклотрифосфазеновыми заместителями // Высокомолек. соед. Б. 2015. Т. 57. № 5. С. 328-333.

3. Шпорта Е.Ю., Бредов Н.С., Горлов М.В., Киреев В.В., Четверикова А.И., Посохова В.Ф., Чуев В.П. Полимерные композиции, модифицированные метакриловыми производными фосфазофосфониллов // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 2. С. 30.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва, *все положительные*. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

В отзыве доктора химических наук, профессора кафедры промышленной и прикладной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет» Хитрина Сергея Владимировича отмечено, что из автореферата не ясно, есть ли сведения о реальных внедрениях опытных полимеров в промышленную или препаративную практику.

В отзыве доктора физико-математических наук, профессора кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Рюмцева Евгения Ивановича были отмечены следующие замечания:

1. На стр. 10 на рисунке 3 автор приводит весьма конкретные структурные формулы олигофеноксифосфазенов, содержащих гидроксильную группу в своем составе. Однако, подобное представление едва ли может быть верным, ведь общеизвестным фактом является способность (и даже склонность) фосфазенов с гидроксильными и алкоксильными заместителями претерпевать фосфазен-фосфазановую перегруппировку с миграцией атома водорода к азоту и образованием фосфорильной группы;

2. На стр. 12 в подписи к рис. 4 указана «методика I», однако в тексте ее описание не приводится; на стр. 16 в пп. 14 и 15 указано ошибочное название «гексаалкилдисидазан» вместо «гексаалкилдисилазан».

В отзыве кандидата химических наук, доцента кафедры «Химия» Мытищинского филиала Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» Веревкина Алексея Николаевича присутствует следующее замечание: «На стр. 5 указаны условия реакции взаимодействия гексаметилдисилазана с PCl_5 . Было бы интересным изучить влияние различных условий этой реакции на её выход и образование побочных продуктов.»

В отзыве кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника исследовательской лаборатории общества с ограниченной ответственностью «ГеоСплит» Солдатов Михаила Александровича возникли следующие замечания:

1. Нет детального объяснения влияния кристаллической или растворной формы хлорида фосфора на характер и выход получаемых фосфазеновых соединений;

2. На рисунке 7 не приведены данные для иттрия. Также из результатов экстракции в конце стр. 13 автореферата непонятно, почему **La** и **No** являются исключениями.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством публикаций и патентов в области химии и технологии элементоорганических соединений и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны метод синтеза N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина непосредственным взаимодействием PCl_5 и гексаметилдисилазана и линейных олиго- и

полидихлорфосфазенов с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками в одну стадию взаимодействием PCl_5 и гексаметилдисилазана, а также **установлены** оптимальные условия проведения данных процессов;

впервые предложен способ направленного получения **циклических** хлорфосфазенов с числом **звеньев** в цикле **более 4** путем внутримолекулярной циклизации фосфонитрильных олигомеров с регулируемой длиной цепи под действием сшивающего агента – гексаметилдисилазана.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

предложен механизм ступенчатого роста полидихлорфосфазеновой цепи через внедрение молекулы N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина по концевой ионной связи – $\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ и последующее элиминирование триметилхлорсилана;

выявлено влияние температуры и мольного **соотношения** реагентов на протекание взаимодействия пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана;

обнаружена побочная **реакция** гексаметилдисилазана с противоионом PCl_6^- олигофосфазена, в результате которой преимущественно **образуется гексахлорциклотрифосфазен**;

установлено наличие конкурентного **межмолекулярного взаимодействия** линейных хлорфосфазеновых цепей со степенью полимеризации более 5, причем, вероятность его протекания увеличивается с ростом длины олигомеров;

при осуществлении реакций замещения атомов хлора в составе линейного олигохлорфосфазена в среде тетрагидрофурана **установлено** протекание побочной **полимеризации растворителя** под действием концевой группы PCl_3^+ .

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

- установлена высокая эффективность линейных короткоцепных олигофосфазенов с 2-этилгексилоросильными заместителями в качестве коллективных экстрагентов редкоземельных элементов из азотнокислых водных растворов с различной кислотностью;

- выявлена способность экстрагентов на основе олиго(орган)фосфазенов к полному насыщению редкоземельными металлами независимо от их атомного номера в средах с различной кислотностью;

Оценка достоверности результатов исследования **выявила**:

достоверность полученных результатов работы обеспечивается большим объемом опытных и аналитических данных, использованием методик эксперимента и методов анализа, соответствующих современному научному уровню, показана воспроизводимость результатов исследования в различных условиях; прослежена четкая взаимосвязь теоретической, исследовательской и практической частей диссертации;

обоснованность и достоверность рассуждений, выводов и научных положений по синтезу линейных и циклических олигохлорфосфазенов, а также полидихлорфосфазенов подтверждены воспроизводимостью результатов и их согласованностью с общедоступными научными данными и положениями. Выдвинутые в диссертации предложения и идеи, равно как и

представленные аналитические данные, не противоречат теоретическим представлениям в рамках элементоорганической химии в целом и класса фосфазенов в частности.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке и решении основных задач исследования, проведению экспериментов по изучению условий синтеза N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и его выделению в индивидуальном виде; разработке методик получения линейных олиго- и полидихлорфосфазенов; изучении реакции получения циклофосфазенов с требуемым размером цикла путем циклизации фосфазеновых олигомеров под действием гексаметилдисилазана; получении коллективных экстрагентов редкоземельных элементов на основе олигоорганосфосфазенов; обработке и интерпретации экспериментальных данных, разработке основных методов экспериментов, а также подготовке основных публикаций по выполненной работе.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения в частях: «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров», «...механизмы реакций полимеризации», «... с применением ионных инициаторов», «... Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая направлена на разработку методов синтеза линейных олиго- и полидихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи и узким молекулярно-массовым распределением, создание способов направленного получения высших фосфазеновых циклов, а также разработку экстрагентов редкоземельных металлов на основе органозамещенных олигофосфазенов и оценку их эффективности.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, предъявляемым Высшей аттестационной комиссией Министерства образования и науки России к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а соискатель заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

На заседании «31» мая 2018 года, протокол № 19, диссертационный совет принял решение присудить Горлову Михаилу Владимировичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 4 доктора наук по научной специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета проголосовали: за присуждение учёной степени – 20, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель заседания диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного совета

