

«Утверждаю»

Директор института
нефтехимического синтеза
имени А.В. Топчиева РАН,
д.х.н., профессор

А.Л. Максимов

2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию Горлова Михаила Владимировича «Синтез и полимеризация N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и химические превращения образующихся олиго- и полидихлорфосфазенов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Фосфазены циклического и, особенно, линейного строения вызывают все больший интерес в связи с простотой их химической модификации и, таким образом, возможностью направленного синтеза широкого диапазона гибридных органо-неорганических соединений с требуемым комплексом свойств.

До последнего времени основные перспективы практического применения фосфазенов были связаны с разработкой термостойких материалов на их основе, что обусловлено высокой устойчивостью связи азота и фосфора в основной цепи и способностью образовывать негорючий остаток на поверхности. Потенциал этих элементоорганических соединений может быть реализован и в других технологических областях: в частности, известно, что полиалкилфосфорная кислота (ПАФНК) способна выступать в

качестве высокоэффективного экстрагента редкоземельных элементов. От наиболее широко применимых алкилфосфорных кислот (ди-2-этилгексилфосфорной кислоты) ПАФНК отличается наличием более электроотрицательной фосфорильной группы $-P=O$, что обеспечивает количественную экстракцию ряда редкоземельных элементов; например скандия (Sc), даже при низкой кислотности.

Однако, в целом, фосфазены относятся к числу развивающихся классов соединений, отчасти из-за отсутствия доступных и воспроизводимых методов их синтеза. Отсюда вытекает фундаментальный характер проблемы получения базового дихлорфосфазена, решение которой автор диссертации видит в разработке нового метода синтеза непосредственным взаимодействием пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана (ГМДС). Выбор в пользу развития именно процесса живой катионной полимеризации N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина представляется весьма обоснованным ввиду его протекания при комнатной температуре, отсутствия повышенных требований к чистоте исходных реагентов, традиционных при термическом раскрытии гексахлорциклотрифосфазена, а также возможности регулирования молекулярно-массовых характеристик итоговых продуктов.

Основным достижением первой части работы, посвященной синтезу мономера, несомненно, является установление оптимальных параметров процесса: мольное соотношение исходных PCl_5 и ГМДС равное 1:1,2, а также переменный температурный режим от -55 до $0^\circ C$. Оригинальным следует признать решение диссертанта использовать пентахлорид фосфора в твердом виде, что вследствие постепенного его растворения позволяет поддерживать необходимый избыток силазана на протяжении всего процесса.

Несмотря на общую логическую обоснованность предположений диссертанта касательно возможности образования побочного высокоактивного соединения $Cl_3P=NH$, мнение автора о дальнейшей инертности этого соединения в условиях реакции представляется достаточно неоднозначным. Кроме того, во втором разделе диссертации автор, отмечая

крайне высокую гидролитическую нестабильность соединения, приводит данные хромато-масс-спектрометрии, где преобладают сигналы оксихлорида фосфора. Ввиду наложения сигналов POCl_3 и $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ в ^{31}P ЯМР-спектрах, можно сделать предположение, что, едва образуясь, значительная часть $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ гидролизует под действием следовых количеств воды в реакционной массе и сохранение сигнала в области $\delta_{\text{P}} = 4$ м.д. обусловлено наличием в системе оксихлорида фосфора.

Успешный синтез N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина позволил автору перейти к основной части исследования – разработке одностадийного способа синтеза линейных фосфазеновых олигомеров и полимеров.

Проведя существенный объем экспериментальной работы при различных соотношениях исходных реагентов диссертант показал возможность получения линейных хлорфосфазенов с широким диапазоном (от 0,5 до 230 кДа) точно регулируемых молекулярных масс, а также хорошую согласуемость экспериментальных данных с теоретически выведенным уравнением, представленным на стр. 93 диссертации.

Интерпретация данных ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии совместно с результатами лазерной масс-спектрометрии органозамещенных производных линейных олигофосфазенов позволила установить их строение. Так, автором было показано, что, независимо от длины основной цепи исходного хлорфосфазена, полученные в результате замещения соединения имеют концевую фосфонильную группу.

Указанная особенность была использована автором для синтеза органозамещенных линейных фосфазеновых дифосфониллов с различной длиной цепи, которые можно применять в качестве эффективных экстрагентов редкоземельных элементов, что и показано в разделе 2.4 диссертации.

С целью изучения экстракционной способности линейных фосфазенов и сравнения полученных показателей с известным экстрагентом полиалкилфосфорной кислотой (ПАФНК) был проведен синтез модельных

короткоцепных линейных олигоорганодифосфазенов общей формулы $\text{HO}-[\text{P}(\text{OR})_2=\text{N}]_n-\text{P}(\text{OR})_2=\text{O}$, где $n=1$ или 6 , $\text{R} = 2$ -этилгексил.

Из представленных результатов видно, что в сравнении с ПАФНК исследуемые олигодифосфазены обладают значительно большей экстракционной способностью, но при этом не проявляют селективности по отношению к различным лантаноидам.

Из таблицы 2.2 очевидно, что при проведении экстракции синтезированными олигомерами насыщение экстрагента металлом происходит всегда количественно в мольном соотношении экстрагент : металл равном 3 : 1.

В качестве замечания необходимо указать неоднозначность формул X и XI разработанных дифосфазеновых экстрагентов. В указанных формулах присутствует гидроксильная группа у атома фосфора, однако, известным является тот факт, что в подобных случаях соединения претерпевают дифосфазен-дифосфазеновую перегруппировку с миграцией протона к атому азота и образованием фосфорильной группы.

Мне кажется, автор не всегда адекватно использует термин «оптимальные условия», ибо их оптимальность требует специальных доказательств. Лучше говорить и писать – «эффективные условия».

Сделанные замечания носят подчинённый характер и не меняют сугубо положительного впечатления от работы.

В целом диссертация Горлова Михаила Владимировича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача – разработан новый метод синтеза мономера N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и одностадийный способ получения на его основе линейных олиго- и полидихлордифосфазенов с возможностью точного регулирования их молекулярно-массовых характеристик, установлена возможность циклизации образующихся линейных олигомеров под действием гексаметилдисилазана с образованием циклических продуктов с определенным размером кольца, с использованием

методов ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и ГПХ установлен состав и строение полученных продуктов, выявлена высокая эффективность органозамещенных олигофосфазенов в качестве коллективных экстрагентов редкоземельных элементов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в части синтеза олигомеров, в ряде случаев специальных мономеров, полимеров, в части целенаправленного регулирования их строения, а также в части синтеза многофункциональных полимеров.

Диссертация оформлена согласно общепринятым требованиям, содержание автореферата и опубликованные труды отражают основные положения и выводы. Результаты данной работы можно рекомендовать для практического использования в ИНЭОС РАН, ГНЦ ГНИИХТЭОС, ВИАМ, а также в компаниях, специализирующихся в области извлечения редкоземельных элементов.

Рецензируемая диссертация соответствует требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 29.05.2017 № 650), предъявляемым к кандидатским диссертациям.. Автор диссертации, Горлов Михаил Владимирович, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Финкельштейном Евгением Шмеровичем.

Отзыв рассмотрен и одобрен на коллоквиуме №6 от 03 мая 2018 года лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических

соединений ФГБУН Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук.

Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ФГБУН Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук Финкельштейн Евгением Шмеровичем.

Финкельштейн Е.Ш.

Подпись Финкельштейна Евгения Шмеровича удостоверяю,
ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,

к.х.н.



И.С. Калашникова

Адрес:

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 29, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Тел.: 8(495)647-59-27 доб. 3-01.

e-mail: fin314@gmail.com