

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
ГОРЛОВА МИХАИЛА ВЛАДИМИРОВИЧА
«Синтез и полимеризация N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и
химические превращения образующихся олиго- и полидихлорфосфазенов»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

В России и за рубежом внимание химиков синтетиков уже давно приковано к производным фосфазенов. Это связано, как с возможностью синтеза широкого набора соединений с закономерно изменяемым строением, так и созданием олигомеров и полимеров, обладающих комплексом уникальных свойств.

Сам характер данных соединений с одной стороны располагает к изучению фундаментальных важнейших проблем, а с другой – позволяет рассматривать их как стартовые субстраты или целевые продукты, характеризующиеся высокой прикладной значимостью в различных областях использования.

Синтез именно таких соединений, позволил уже создать ряд продуктов, которые можно применять в качестве твердых полимерных электролитов, эластомерных и светочувствительных материалов, газоразделительных мембран и жидких кристаллов, а также сенсоров и актюаторов.

Однако, несмотря на достигнутые успехи, все еще остается нерешенным целый ряд задач, особенно в плане целенаправленного изучения их способности образовывать комплексы с редкими, рассеянными и тяжелыми металлами.

В этом свете продолжение исследований по разработке методов синтеза линейных олигохлорфосфазенов с регулируемой длиной фосфазеновой цепи и их диалкоксипроизводных, а также изучению их экстракционной способности является весьма актуальной задачей.

Именно поэтому актуальность, как в практическом плане, так и в научном отношении диссертационной работы Горлова М.В. несомненна.

Диссертационная работа Горлова М.В. изложена на 164 страницах машинописного текста и содержит: введение, литературный обзор, результаты и их обсуждение, экспериментальную часть, выводы и список использованной литературы (насчитывающий 197 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов).

Из диссертации видно, что автором выполнен большой объем работы по синтезу и разработке методов получения фосфозенов и изучению свойств полученных продуктов.

Работа представляет собой большое по объему систематическое исследование. Результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность его стратегии и методологии.

Диссертантом получен ряд результатов, которые имеют принципиальное значение для химии и технологии высокомолекулярных и элементоорганических продуктов. Наиболее важные достижения автора позволили создать целостное представление о проведенном исследовании и сформулировать основные выводы диссертационной работы.

Следует отметить правильный и, с методической точки зрения вполне оправданный подход, диссертанта к освещению имеющейся литературы.

В представленном литературном обзоре подробно рассмотрены вопросы, касающиеся заявленной тематики работы: методы синтеза циклических хлорфосфазенов, линейных олигомерных и полимерных фосфазенов и органофосфазенов, а также применение органофосфазофосфониллов для экстракции металлов.

Горлов М.В. в своей работе достаточно подробно изучил:

- синтез N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина (особенности взаимодействия гексаметилдисилазана с пентахлоридом фосфора, влияние мольного соотношения исходных реагентов и температурного режима

процесса, возможность выделения N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина, а также получение и идентификация трихлорфосфоранимина);

- синтез линейных хлорфосфазенов взаимодействием пятихлористого фосфора с гексаметилдисилазаном;

- синтез низкомолекулярных олигодихлорфосфазенов и органо-замещенных олигофосфазенов, частичный гидролиз олигодихлорфосфазенов, а также получение высокомолекулярных полифосфазенов;

- циклизацию фосфазеновых цепей $[Cl(PCl_2=N)_n-PCl_3]+PCl_6$ как способ синтеза циклических фосфазенов с регулируемым числом звеньев;

- применение олигофосфазенфосфонатов для экстракции редкоземельных элементов.

Все это позволило ему найти оптимальные условия получения N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина, осуществить его полимеризацию и предложить наиболее вероятный механизм инициирования и роста цепи при ее осуществлении; установить возможность циклизации линейных олигохлорфосфазенов с образованием соответствующих малодоступных циклов, а также факт частичного межцепного взаимодействия концевых групп олигохлорфосфазенов с удлинением их цепей.

Особенно следует отметить удачно проведенные исследования физико-химических свойств синтезированных продуктов с использованием 1H , ^{31}P и ^{13}C ЯМР спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

В экспериментальной части диссертации подробно описаны использованные в работе исходные продукты, методики проведенных синтезов и методы анализа полученных соединений.

Автореферат диссертации и опубликованные труды соответствуют профилю диссертации и достаточно полно отражают содержание и объем выполненной работы.

К сожалению, следует отметить, что в тексте встречается ряд неточностей и опечаток. Среди них:

во введении: стр. 6 - имеются орфографические ошибки «экстагирующую способность», «коэффициенты распределения»;

в литературном обзоре: стр. 31 неправильно написана фраза – «могут протекать побочные реакции разветвления линейных макромолекул или образованию трехмерного полимера»; стр. 44 в таблице 1.7 в столбцах 2 и 3 не указаны единицы измерения; на стр. 59 и 60 приводятся ссылки [132 и 146] на Коршака и Allcock, а в списке литературы под этими номерами находятся Vinogradova S.V. и Liu X. соответственно; на стр. 61 говорится о «фенолятах различного строения», а приводятся алкокси группы; на стр. 63 говорится о «реакции переалкоголиза», а более правильно было бы сказать о реакции переэтерификации; на стр. 64 написано «литиевым производным гексаметилдисилазана $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, а ведь это бис-(триметилсилил)амид лития; на стр. 66, в схеме 1.54 бромгидрат триэтиламина написан в виде $[\text{HNEt}_3]\text{Br}$, а ведь, наверное, более правильно было написать $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HBr}$; на стр. 66 указано, что «образовался трифункциональный фосфоранимин $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{NSiMe}_3]_3$ », а ведь это девятифункциональное соединение;

в обсуждении результатов: на стр. 75 говорится об «образовании целевого фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ и его N-гидридпроизводного, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ », - более правильным было бы написать об образовании целевого N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и его органического аналога; на стр. 77, 80 и 81 говорится о «силазане», это не совсем правильно, поскольку так сокращенно можно называть не только гексаметилдисилазан, но и циклосилазан или полисилазан; на стр. 81 обсуждается «попытка нейтрализации остаточного силазана путем барботирования реакционной массы свежеприготовленным сухим HCl . Контроль над полнотой протекания реакции осуществляли с помощью ^1H ЯМР спектроскопии по снижению интенсивности сигнала ГМДС. Анализ продукта реакции позволил установить, что взаимодействия между силазаном и гидрохлоридом не происходит». Однако представленный рисунок 9 не поясняет факт отсутствия возможного разложения гексаметилдисилазана хлористым водородом (в спектре имеется синглет протонов триметилсилильной группы при 0,4169 м.д.); на стр.88 2-хлоро-1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан назван хлорамином; на стр.88 написано, что «монофосфазен получают однопорционным введением всего раствора пентахлорида фосфора в ДХМ в раствор ГМДС», при этом не указывается в каком именно растворителе; на стр.88 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ назван монофосфазеном, а далее на стр. 89 N-(гидрид)-фосфоранимином, а на стр. 90 уже фосфоранимином; на стр. 129 приведена схема 2.25, в ней показано использование гексаметилдисилазана, однако на этом его роль и заканчивается, при этом ссылка на эту схему в тексте отсутствует;

в экспериментальной части: для ряда получаемых продуктов не приведены весовые значения, а указан только выход в процентах; имеются и орфографические ошибки типа «тепература» и «высаждали целевой продукт» и др.;

в списке литературы; с.с. 26 - не указано издательство; с.с. 28 и 29 - не указаны номера журналов; с.с. 37-40 - не указано число страниц; с.с. 57-59,80,100,119,148,167 - указана только первая страница; с.с. 178-180,187,189 не приведены названия статей;

в автореферате: на стр.15, п.п. 4 говорится о «реакции силазана», хотя это гексаметилдисилазан; на стр.16. п.п. 14 и 15 в патентах не правильно назван гексаметилдилилазан.

Однако эти замечания ни в коей мере не снижают значимость работы и ее высокой оценки.

Заявленная Горловым М.В. научная новизна является обоснованным фактом, практическая значимость работы не вызывает сомнения, а выводы строго доказаны.

Результаты работы представляют научный и практический интерес в области химии высокомолекулярных и элементоорганических соединений и могут быть интересны исследовательским организациям и ВУЗам, специализирующимся в этой области, например: АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», МГУ им. М.В. Ломоносова, ИСПМ им. Н.С. Ениколопова, МТУ-МИРЭА ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова и других.

Диссертация представляет собой законченное научное исследование, которое по актуальности, объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 № 842», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Рецензируемая диссертация соответствует формуле и области исследования паспорта специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» в части п.2 «Синтез полимеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и

полимерных форм» и п.4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия».

Автор диссертации Горлов Михаил Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

Доктор химических наук
(02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова Института тонких химических технологий, Московского технологического университета



Кирилин Алексей Дмитриевич

Подпись д.х.н., профессора
Кирилина А.Д. удостоверяю

Адрес места работы:
119435 г. Москва, проспект Вернадского, 78
Телефон: 8(495) 246 0555 (доб. 469)
E-mail: kirilinada@rambler.ru

