

Отзыв официального оппонента на диссертацию

**Горлова Михаила Владимировича**

**«Синтез и полимеризация N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и химические превращения образующихся олиго- и полидихлорфосфазенов»**,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Горлова М.В. посвящена изучению интересного класса элементоорганических полимеров - фосфазенов. Доступность их синтеза и широкие возможности по последующей модификации олиго- и полидихлорфосфазенов как линейной, так и циклической структуры, открывают большие возможности настраивания физико-химических свойств данного класса соединений. Практическая значимость работы определяется востребованностью этих материалов в качестве эластомеров, светочувствительных и газоразделительных технологиях и др. В то же время, промышленные способы получения полифосфазенов характеризуются технологической сложностью и многостадийностью. В этой связи, диссертационная работа Горлова М.В. приобретает особую значимость, поскольку она направлена на разработку синтеза исходного мономера для получения полидихлорфосфазенов и изучению его живой катионной полимеризации в присутствии пентахлорида фосфора. Таким образом, актуальность диссертационной работы Горлова М.В. не вызывает сомнения.

Диссертация изложена на 164 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. При определении целей и задач исследования автор тщательно проанализировал достигнутые успехи и существующие нерешенные проблемы в синтезе и функционализации фосфазенов, а также в разработке методик полимеризации фосфораниминов обладающих определёнными ММ характеристиками. Этой цели служит достаточно подробный

и хорошо структурированный литературный обзор (глава 1) описывающий современное состояние научно-технических результатов в этой области.

В процессе выполнения диссертационной работы автору удалось получить ряд новых важных результатов, имеющих высокую научную и практическую ценность. Здесь следует отметить, в первую очередь разработанный и не описанный ранее в литературе способ получения широко используемого мономера фосфоранимина  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  путем прямого взаимодействия пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана. Тщательным подбором условий и умелым владением методом ЯМР спектроскопии на ядрах фосфора автору удалось достичь выхода целевого соединения после очистки до 60%. В ходе оптимизации условий реакции были установлены возможные побочные реакции и процессы, снижающие выход и предложены способы смещения равновесия в сторону образования целевого соединения. Так, к примеру, в условиях недостатка гексаметилдисилазана было установлено образование фосфинимида  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ , который позже был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован комплексом современных физико-химических методов анализа.

Важным в практическом отношении результатом работы является переход от синтеза мономеров к получению линейных хлорфосфазенов методом живой катионной полимеризации. В литературе известно, что пентахлорид фосфора способен инициировать катионную полимеризацию. Однако в отличие от описанных способов полимеризации, автор предлагает способ полимеризации *one pot* за счет остаточных количеств пентахлорид фосфора без промежуточного выделения мономера. Данный подход позволяет получать олигодихлорфосфазены с небольшим количеством повторяющихся звеньев. Автору успешно удалось получить ряд олигомеров с малым числом повторяющихся звеньев. Поскольку хлорфосфазены являются гидролитически неустойчивыми, были получены их фенокси и трифторэтокси производные и охарактеризованы методами ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF спектрометрии. Предложен вероятностный механизм роста цепи за счет образования четырехцентрового переходного состояния путем координации неподелённой пары электрона атома азота в

мономере с фосфониевым катионом. Благодаря коротким цепям получаемых олигомеров автором была исследована природа концевых групп.

Важной частью диссертационной работы Горлова М.В. является изучение циклизации фосфазеновых цепей. Благодаря разработанной методике получения олигомеров с регулируемой длиной цепи стал возможен синтез циклофосфазенов с регулируемым размером кольца. Автором продемонстрирован эффективный способ получения фосфазенового тримера и его более старших гомологов с размером цикла до 12. Данный способ имеет большие перспективы для дальнейшего получения и изучения фосфазеновых макроциклов и является очень интересным как с научной, так и с практической точек зрения.

Говоря о практической значимости результатов диссертационной работы Горлова М.В., следует отметить продемонстрированную в работе способность синтезированных олигомеров к экстракционной способности редкоземельных элементов и проведенный сравнительный анализ с широко известным экстрагентом – полиалкилфосфорной кислотой (ПАФНК). Полученные результаты говорят о более высоких значениях коэффициента распределения РЗЭ по сравнению с ПАФНК, однако фосфазены уступают в селективности.

Таким образом, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Горлова М.В. не вызывают сомнения. Автор проявил высокую квалификацию в использовании широкого ряда структурных и физико-химических методов исследования элементоорганических полимерных и олигомерных соединений, что обуславливает достоверность полученных им результатов и правомерность сделанных выводов.

По диссертации Горлова М.В. следует сделать следующие замечания.

1. На странице 80 не совсем понятно о какой трудности разделения гексаметилдисилазана и фосфоранимина  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  идет речь, поскольку разница в их температурах кипения составляет порядка 50 °С
2. При исследовании протекания химических процессов при пониженных температурах вплоть до -55 °С, автор широко использует в своей работе метод ЯМР спектроскопии отбирая пробы при отрицательных температурах.

Поскольку повышение температуры во время проведения анализа может существенно повлиять на результаты, хотелось бы точно знать, были ли данные результаты ЯМР исследования действительно получены при пониженных температурах или каким-то образом проводилось блокирование реакции.

3. При получении органозамещенных олигофосфазенов не совсем ясно каким образом контролировалась степень замещения атомов хлора.
4. На стр. 115 при описании кривых ТГА автор делает выводы о чистоте и бездефектности полученного полиарилоксифосфазена, неясно из каких данных следует данное утверждение.
5. Неудачным представляется обсуждение данных ДСК анализа. Неясно о каком мезаморфном состоянии идет речь длинной почти в 150 °С. Для этого как минимум необходимо дополнительное изучение методом поляризационно-оптической микроскопии. Не указано, чему соответствует выделенное автором стеклование в районе -65 °С. Так же, более вероятным кажется соответствие наблюдаемого второго пика плавления в области 193 °С плавлению тримера, присутствующего в олигомере в качестве побочного продукта.
6. На странице 114 на приведённых кривых ГПХ для высокомолекулярного полимера явно видно бимодальное распределение по молекулярным массам при этом индекс полидисперсности указан как 1,011. С чем может быть связано наблюдаемое расхождение результатов?
7. В работе присутствуют незначительное количество опечаток и неудачных выражений, к примеру «синтез исходного для получения ... (стр.6)», указано отрицательное значение десятичного логарифма вместо положительного при описании ММ характеристик (стр.41 и далее).

Необходимо подчеркнуть, что приведённые замечания носят дискуссионный или редакционный характер и не снижают высокой положительной оценки работы.

Диссертационная работа Горлова М.В. «Синтез и полимеризация N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и химические превращения образующихся олиго- и полидихлорфосфазенов», представляет собой актуальное научное исследование, в результате которого получены новые данные, имеющие важное фундаментальное и практическое значение. Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Основные результаты работы опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах, докладывались на крупных профильных международных конференциях. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации. Диссертация по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор, Горлов Михаил Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт синтетических  
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук (ИСПМ РАН)  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70  
Лаборатория функциональных материалов для  
органической электроники и фотоники  
кандидат химических наук (02.00.06), н.с.



Скоротецкий Максим Сергеевич

Тел. +7-(495)-332-58-52

E-mail: skoroteckiy@ispm.ru

8 мая 2018 г.

Подпись *Скоротецкий М.С.*  
ЗАВЕРЯЮ.  
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИСПМ РАН  
К. Х. Н. *Т.В. Попова*  
ПОПОВА Т.В.

