

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Московского государственного  
университета тонких химических  
технологий имени М.В. Ломоносова  
доктор технических наук, профессор

  
А.К. Фролкова

« 14 » ноября 2014 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Шпорта Елены Юрьевны  
«Функциональные производные олигомерных фосфазенов и силоксанов»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Выбранная диссертантом тема исследования представляет большой интерес не только в области химии элементоорганических олигомеров и полимеров, но и в области медицины и техники. Повышенный интерес к таким элементоорганическим олигомерам обусловлен наличием у них специфических химических и физико-механических свойств. Одним из перспективных направлений в этой области представляется синтез олигомерных производных трихлорфосфазодихлорфосфонила с реакционноспособными метакриловыми и эвгенольными группами, которые способны к дальнейшим превращениям, не затрагивающими фосфазеновый скелет.

Диссертационная работа изложена на 154 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы, содержащей 90 наименований и содержит 37 рисунков и 15 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность и перспективность диссертационной работы, формулирует цели и задачи, подчеркивает научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

В литературном обзоре проанализированы публикации по теме диссертации и четко отмечены основные направления исследований в области функциональных фосфазофосфониллов и олигосилсесквиоксанов. Проведенный анализ литературы подтверждает актуальность и практическую значимость рецензируемой работы, а также дает представление о научных достижениях и проблемах в изучаемой области.

Обсуждение результатов состоит из четырех частей. В первой части автор рассматривает синтез органооксипроизводных трихлорфосфазодихлорфосфонилла, а также влияние условий на состав конечных продуктов. Диссертантом установлено, что чистота исходного фосфазофосфонилла практически не влияет на состав образующихся продуктов, что является важным фактором в случае возможного производства метакрилатпроизводных фосфазофосфонилла в укрупненном масштабе. При взаимодействии трихлорфосфазодихлорфосфонилла с  $\beta$ -гидроксиэтилметакрилатом происходит частичное образование олигомеров с P–O–P связями за счет конденсации P–ОН групп. В случае проведения алкоголиза в среде ТГФ автором отмечен побочный процесс олигомеризации последнего. К сожалению, метакрилатсодержащие алкоксифосфазофосфониллы не были выделены и охарактеризованы в чистом виде, что было бы интересно с научной точки зрения.

Во второй части диссертационной работы представлены результаты по синтезу арилоксипроизводных фосфазофосфониллов. Необычным является выявленный факт преимущественного образования тетрапроизводных в случае взаимодействия трихлорфосфазодихлорфосфонилла: фенолят натрия при мольном соотношении 1:8, соответственно.

В третьей части изложены результаты исследования синтеза кремнийфосфорсодержащих олигомеров с функциональными группами в связанных с атомами кремния или фосфора органических радикалах.

В процессе гидросилилирования эвгеноксифосфазофосфониллов триэтокси-силаном в случае тетраэфиров была обнаружена реакция дегидроконденсации с образованием связи кремний-азот, что подтверждено только с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Представлялось бы интересным проведение аналогичной реакции с тетрафенольным производным фосфазофосфонилла; эта модельная реакция могла бы дополнительно подтвердить протекание указанного процесса.

Заканчивается эта часть работы изучением ацидогидролитической сополиконденсации. Автором было обнаружено, что использование данного метода ограничено возрастающей с конверсией вязкостью реакционной смеси. Регулированием соотношений исходных алкоксисиланов и количества катализатора удалось синтезировать олигомеры, которые по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии и ГПХ содержат до 23 мас. % олигосилсесквиоксанных структур с фосфазофосфонильными радикалами.

Результаты применения функциональных метакрилатсодержащих фосфазофосфониллов представлены в четвертой части диссертации.

При этом было обнаружено, что синтезированные метакриловые олигофосфазо-фосфониллы существенно повышают механические и адгезионные показатели отвержденной базовой стоматологической композиции при введении в ее состав 5 – 10 мас. % указанных олигомеров. Однако, к сожалению, в диссертации не приведены аналогичные данные для силоксанфосфазеновых олигомеров.

Научная новизна данной диссертационной работы заключается:

- в установлении:

- преимущественного образования тетра- и пентапроизводных фосфазофосфонила при акцепторном взаимодействии трихлорфосфазодихлор-фосфонила с  $\beta$ -гидроксиэтилметакрилатом;
- первоначального протекания реакции N-силилирования с последующим гидросилилированием аллильных групп при взаимодействии триэтоксисилана с тетраэвгенольным производным фосфазофосфонила в присутствии Pt-катализатора;
- протекания частичной конденсации P–ОН групп олигомеров с образованием P–O–P связей между их молекулами, а также процесса побочной олигомеризации тетрагидрофурана при алкоголизе в среде ТГФ.

- в синтезе ранее неизвестных:

- тетра- и пентапроизводные фосфазофосфонила;
- триэтоксисилильных производных тетра- и пентаэвгенолфосфазофосфониллов.

Практическая значимость данной диссертационной работы заключается:

- в проведенных успешных испытаниях синтезированных метакриловых олигофосфазофосфонилов в ЗАО «Владмива» (г. Белгород), которые выявили существенное повышение (в 3 ÷ 7 раз) механических и адгезионных показателей отвержденной базовой стоматологической композиции при введении в ее состав 5 – 10 масс. % указанных олигомеров;
- в установленной возможности использования арилоксипроизводных олигофосфазофосфонилов в качестве комплексообразователей для ионов переходных и тяжелых металлов.

Достоверность результатов и выводов диссертации Шпорта Е.Ю. определяется применением комплекса современных методов исследований ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, гелепроникающей хроматографии).

Указанные выше замечания, не снижают общего положительного впечатления от рецензируемой диссертации.

Работа прошла апробацию на международных и всероссийских конференциях. Всего по результатам работы опубликовано 7 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Общие выводы по результатам работы обоснованы, полностью соответствуют ее целям и задачам.

Диссертационная работа по научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям ВАК Минобрнауки РФ.

Научные результаты диссертационной работы могут быть использованы в исследовательских институтах и вузах России (ЗАО «ВладМиВа» г. Белгород, ИНЭОС РАН, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, ВИАМ, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В. Ломоносова и др.)

Автореферат работы отражает основное ее содержание, в том числе научную новизну, практическую значимость и выводы.

Завершая оценку диссертационной работы Елены Юрьевны Шпорта «Функциональные производные олигомерных фосфазенов и силоксанов» можно заключить, что она является завершенной научно-квалификационной работой, в которой получены новые научные результаты, имеющие существенное значение для высокомолекулярных соединений, выполнена на современном научном уровне, отвечает требованиям Положения ВАК РФ (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней»), предъявляемым к кандидатским диссертациям и паспорту заявленной специальности (пункт 1 формулы специальности, пункт 2 области исследований), а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова 13 ноября 2014 г., протокол №6.

Заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова, д.х.н., профессор

А.Д. Кирилин

Ученый секретарь кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова, д.х.н., доцент

Л.О. Белова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» (МИТХТ). 119571, Москва В-571, пр. Вернадского, 86 Тел. (495) 936-82-06 Факс (495) 434-87-11. <http://www.mitht.ru>, e-mail: [mitht@mitht.ru](mailto:mitht@mitht.ru). Кирилин Алексей Дмитриевич-заведующий кафедрой химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова МИТХТ. Тел. (499) 255 7636. e-mail: [kirilinada@rambler.ru](mailto:kirilinada@rambler.ru) Белова Лия Олеговна- доцент кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова МИТХТ. Тел. (499) 255 7636. e-mail: [belova.lya@inbox.ru](mailto:belova.lya@inbox.ru)