

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Папкова Владимира Сергеевича 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

Олигомерные силоксаны и фосфазены представляют собой перспективный класс элементоорганических соединений, интенсивно развивающийся в последние годы и уже нашедший применение в различных отраслях техники (силоксаны) и являющийся не менее перспективными в научном и прикладном отношении (фосфазены).

Смешанные силоксанфосфазеновые олигомеры и полимеры известны более полувека; вначале их получали реакцией циклических и линейных алкоксифосфазенов с хлорсиланами или хлоралкилсиланами и хлоралкилсилоксанами. К сожалению, они не проявили ожидаемой от них термостабильности и гидролитической стойкости даже в случае полимеров со связями фосфор – кислород – углерод – кремний, хотя показали хорошие результаты в качестве защитно-адгезионных покрытий для стеклотканей, используемых в производстве стеклопластиков на основе неорганических связующих.

Возврат к смешанным силоксанфосфазеновым олигомерам и полимерам в настоящее время обоснован открывшимися в последнее время возможностям их использования в качестве эффективных модификаторов акрилатных пломбировочных стоматологических композиций. Модификация последних добавками производных олигосилсесквиоксанов существенно повышает физико-механические характеристики отвержденных материалов, практически не влияя на адгезионные показатели. В то же время метакриловые производные олигоциклофосфазенов существенно повышают адгезию композиции к тканям зуба. Поэтому вполне логичным и

обоснованным представляется выбранный диссертантом в качестве конечной цели путь получения смешанных олигосилсесквиоксанов, содержащих в составе соединенных с атомом кремния органических радикалов фосфазеновые фрагменты.

Естественно, что по ряду соображений в качестве таких фрагментов были выбраны не громоздкие циклотрифосфазеновые структуры, а фосфазофосфонильные группировки, содержащие фосфорильные и фосфонокислые группы, которые а priori должны были способствовать улучшению адгезионных характеристик модифицированных композиций.

Рецензируемая диссертация состоит из четырех основных частей. В первой изложены результаты исследования синтеза органооксипроизводных фосфазофосфонила реакцией трихлорфосфазодихлорфосфонил с метакрилатсодержащим спиртом и рядом фенолов, основным из которых является эвгенол. Общим для реакций двух типов гидроксисоединений является образование пента- и тетраэфиров, количественное соотношение между которыми не удается регулировать соотношением исходных веществ. Так в случае фенолов автор наблюдала образование до 50 % пентаэфиров при мольном соотношении трихлорфосфазодихлорфосфонил : фенолят Na = 1:4. Этот необычный, но достоверно установленный факт, однако, не получил в диссертации обоснованного объяснения. Также нелогичным является факт преимущественного образования тетраарилоксипроизводного при большом избытке фенола (мольное соотношение трихлорфосфазодихлорфосфонил : фенолят Na = 1:8). Предлагаемое автором объяснение о частичном гидролизе трихлорфосфазодихлорфосфонил следами воды или щелочи, содержащимися в исходных фенолах представляется вполне логичным, хотя при этом и возникает недоуменный вопрос: а почему бы не попытаться избавиться от этих примесей?

В случае алифатического спирта – β -гидроксиэтилметакрилата – его реакция с трихлорфосфазодихлорфосфонил также приводит к образованию смеси тетра- и пентаэфиров, при этом она сопровождается образованием

некоторого количества олигомеров, молекулы которых построены из соединенных связями P–O–P тетраэфирных фрагментов, а также частичной олигомеризацией тетрагидрофурана при осуществлении реакции в среде последнего.

Во второй части (по смыслу, а не по месту расположения) диссертации изложены результаты исследования синтеза силилфосфозофосфилов реакцией гидросилилирования эвгенольных производных фосфозофосфила триэтоксисиланом. Здесь автором обнаружен интересный факт замещения водорода амидной группы тетраэфира на триэтилсилильный радикал, предшествующий, собственно, реакции гидросилилирования аллильной связи. Этот важный момент автор учитывала в дальнейшем при гидросилилировании смеси тетра- и пентаэвгенольных производных. Однако, в диссертации не приведено других, кроме ЯМР ^1H -спектроскопии, доказательств строения продукта реакции N-силилирования. Может быть имело смысл провести гидролиз или ацидолиз этого соединения по связи кремний-азот с идентификацией образующегося исходного тетраэфира и триэтилсиланола или триэтилацетоксисилана. Это тем более важно, что в последующем автор проводила ацидогидролитическую сополиконденсацию этоксисилильных производных. Используя соответствующий избыток триэтоксисилана, диссертант постулирует присоединение последнего только к одной аллильной группе, не учитывая очевидного статистического характера реакции гидросилилирования.

В третьей части дан анализ результатов исследования ацидогидролитической сополиконденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) с триэтоксисилильными производными фосфозофосфилов. Автор обоснованно полагала, что гомоконденсация последнего не могла привести к образованию достаточно высокомолекулярных продуктов из-за стерических затруднений, создаваемых объемистыми тетра- и пентаэфирными группами фосфозофосфилов. Поэтому логично, что этот раздел начинается с

выявления оптимальных условий гомоацидогидролитической поликонденсации А-174, которые далее были успешно распространены на сополиконденсацию.

Кроме вышеизложенных, по диссертации можно сделать еще одно замечание. Автор установила несомненную практическую ценность метакриловых производных фосфазофосфониллов как модификаторов полимерных композиций в четвертой части обсуждения результатов, однако в работе нет аналогичной информации о фосфазенсодержащих олигосилоксанах.

В рецензируемой диссертации решена актуальная научная задача – синтезированы и охарактеризованы новые олигомерные силсесквиоксаны с метакриловыми и фосфазофосфонильными группами и установлена их эффективность в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов стоматологического назначения.

Диссертант проявила несомненно высокие экспериментальные навыки в сложной области химии кремний- и фосфорорганических мономеров и олигомеров, умение анализировать полученные результаты и делать обоснованные выводы. Материал диссертационной работы представляет научный и практический интерес в области химии высокомолекулярных соединений и могут быть рекомендованы для использования в ряде организаций: МИГХТ им. М.В. Ломоносова, ИНЭОС РАН, ФГУП ГНИИХТЭОС и др.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа Елены Юрьевны Шпорта «Функциональные производные олигомерных фосфазенов и силоксанов» отвечает всем требованиям пунктов 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и паспорту заявленной специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в части «Синтез олигомеров, в том числе

специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности», а ее автор Елена Юрьевна Шпорта заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент

заведующий лабораторией ИНЭОС РАН

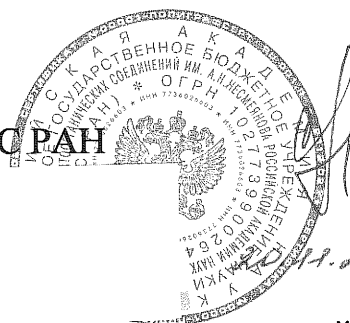
д.х.н., профессор

В.С. Папков

В.С. Папков

Подпись В.С. Папкова заверяю:

начальник отдела кадров ИНЭОС РАН



И.С. Овченкова

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

Российской академии наук

119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

тел. 499-135-63-84

e-mail: vspark@ineos.ac.ru