

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Филатова Сергея Николаевича
«Синтез функциональных производных олигоорганоксициклотрифосфазенов
и полимеров на их основе»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Вот уже более ста лет в России и за рубежом внимание химиков синтетиков приковано к хлорфосфазенам. Одно из центральных мест в их ряду по праву принадлежит циклическому тримеру – гексахлорциклотрифосфазатриену (гексахлорциклотрифосфазену). Это соединение, благодаря доступности, нашло широкое применение в органическом синтезе. При его использовании были получены термостойкие полимеры, негорючие материалы, синтетические клеи, продукты для литографии и микроэлектронной техники, а так же ряд биологически нейтральных или активных материалов.

Однако, несмотря на достигнутые успехи, все еще остаются нерешенными целый ряд задач, особенно в плане целенаправленного синтеза мономерных и полимерных производных гексахлорциклотрифосфазена с помощью регулирования природы и соотношения боковых реакционноспособных групп, способных изменять физико-химические и эксплуатационные свойства получаемых продуктов.

В этом свете продолжение исследования возможностей применения других продуктов, с использованием гексахлорциклотрифосфазена при получении олигоарилоксициклотрифосфазенов, в том числе, содержащих органосилоксановые фрагменты, изучение влияния состава и строения на их физико-химические и эксплуатационные свойства является весьма актуальной задачей.

Именно поэтому актуальность, как в практическом плане, так и в научном отношении диссертационной работы Филатова С.Н. несомненна.

Диссертационная работа Филатова С.Н. изложена на 199 страницах машинописного текста и содержит: введение (5 страниц), литературный обзор (80 страниц), обсуждение результатов (52 страницы), экспериментальную часть (44 страницы), заключение (3 страницы) и список литературы (21 страница, где размещена 211 ссылка на работы отечественных и зарубежных авторов).

Из диссертации видно, что автором выполнен большой объем работы по синтезу и изучению свойств функциональных производных олигоорганоксидотрифосфазенов и полимеров на их основе.

Литературный обзор состоит из четырех, взаимосвязанных между собой разделов: в первом - рассмотрены работы, посвященные фосфазенам (циклическим и линейным), во втором – сделан анализ возможности получения циклических фосфазенов с различными функциональными группами, в третьем – приводятся данные о полимерах, полученных с использованием различных производных арилоксициклофосфазенов и, наконец, в четвертом - области практического применения производных арилоксициклофосфазенов и полимеров, полученных на их основе.

Литературный обзор написан понятным языком и достаточно подробно знакомит с современными направлениями исследований в данной области элементоорганической химии и свидетельствует об актуальности разработки новых методов получения уже известных органофосфазенов, а так же синтеза новых фосфазенов с различными реакционноспособными функциональными группами.

На основании написанного обзора Филатов С.Н. обозначает, основные закономерности синтеза изучаемых продуктов и четко формулирует цель работы.

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 элементоорганических продуктов. Наиболее важные достижения автора позволили создать целостное представление о

проведенном исследовании и сформулировать основные выводы диссертационной работы.

Вторая глава диссертации - Обсуждение результатов включает четыре раздела, в которых описаны способы получения целевых продуктов, их свойства и некоторые области прикладного использования.

В основу синтеза функционализированных арилоксициклотрифосфазенов в автором были положены хорошо известной в химии фосфазенов реакции гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с фенолятами натрия, содержащих инертные по отношению к атомам хлора ГХФ группы, способные к последующим превращениям: гидроксильные, альдегидные, карбоксильные, амидные, аминные, эпоксидные, метакриловые и некоторые другие. В результате диссертанту удалось усовершенствовать некоторые методики синтеза известных олигофосфазенов, получить ряд новых олигомеров и провести их исчерпывающую идентификацию путём квалифицированного и согласованного использования современных методов исследования: рентгеноструктурный и термогравиметрический анализы, гель-проникающую хроматографию, ИК- и ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектроскопию и другие.

Во втором разделе этой главы представлены результаты по синтезу гидроксилсодержащих фосфазенов. Несомненным научным достижением Филатова С.Н. является комплексное изучение взаимодействия ГХФ с дифенилолпропаном и его производными, позволяющее не только получать регулируемое количество гидроксильных групп, но и регулировать молекулярную массу образующихся олигофосфазенов, что важно при их практическом применении. Поскольку основной сложностью здесь являлась невозможность образования моонатриевых солей ДФП, что ведет, с одной стороны, к образованию разнообразных продуктов, а с другой высокомолекулярных соединений.

Синтезированные гидроксифосфазены послужили основой для функциональных олигомеров, содержащих эпоксидные и метакриловые группы.

Следует признать удачным используемый диссертантом прием предварительного частичного замещения атомов хлора в ГХФ на инертные к последующим превращениям радикалы или «разбавление» эпоксифосфазена обычными эпоксидными олигомерами, с целью регулирования содержания эпоксидных групп и, тем самым, параметры образующейся при последующем отверждении сетки.

Заслуживает особого внимания раздел, посвященный применению синтезированных функционализированных олигоциклотрифосфазенов. Здесь убедительно доказано их положительное влияние на основные свойства модифицированных полимерных композиций и определены оптимальные количества каждого из этих олигомеров.

К числу достоинств этого раздела следует отнести применение стандартных методик оценки свойств модифицированных композиций, что облегчит в дальнейшем их сертификацию и стандартизацию.

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:

- несоответствие третьего п.п. четвертого пункта ЗАКЛЮЧЕНИЯ смыслу самого вывода – «При сопоставлении методов синтеза олигомерных эпоксифосфазенов установлено, что ... - отвержденные безгалогенные и галогенсодержащие олигоэпоксифосфазены являются негорючими, а их композиции с обычными эпоксидными олигомерами – огнестойкими»;

- не рассмотрена возможность регулирования функциональности арилоксифосфазенов, содержащих аминные, карбонильные и карбоксильные группы;
- отсутствие данных об использовании полученных арилоксициклотрифосфазенов, в частности гексакис-(п-аминофеноксид)циклотрифосфазена для получения соответствующих полимеров;
- отсутствие сведений о возможности регулирования количества вводимых метакриловых групп, т.к. каталитическая реакция с глицидилметакрилатом протекает не до конца;
- вынесение в экспериментальную часть (стр. 160) результатов исследования влияния условий и природы эпоксилирующих агентов на процесс эпоксидирования;
- отсутствие прочностных характеристик разработанных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, а так же данных о влиянии синтезированных модифицирующих добавок на свойства отвержденных стоматологических композиций;
- «некорректные выражения»: в случае названия $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ при описании его катионной полимеризации (стр. 13); при объяснении взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота аммиака на молекулу H_2NPCl_3 (стр. 15); при написании формулы макромолекулы полисилоксана (стр. 64); при написании ссылок 120 и 174; при написании фраз «феноляты фенолов» (стр. 7 диссертации и стр. 1 автореферата), формулы карбоната калия (стр. 118 диссертации и стр. 18 автореферата) и названия гексакарбонила молибдена (стр. 27 автореферата).

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

Заявленная Филатовым С.Н. 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 соединений и могут быть интересны исследовательским организациям, специализирующимся в этой области, например: АО «Институт пластмасс», ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», ГНЦ РФ «ВИАМ», ОАО «ЦНИИСМ» и других.

На момент написания отзыва в Российском индексе научного цитирования за Филатовым С.Н. числится 43 публикации с общим количеством цитирований 71. В наукометрических базах данных Scopus и Web of Science зарегистрировано 16 и 12 публикаций с числом цитирований 21 и 20, соответственно.

Диссертация представляет собой законченное научное исследование, которое по актуальности, объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 № 842».

Рецензируемая диссертация соответствует профилю специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» в части п.2 «Синтез олигомеров, 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 Филатов Сергей Николаевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

Доктор химических наук
(02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор, заведующий кафедрой химии и технологии элементо-

органических соединений имени
К.А. Андрианова Института тонких
химических технологий, Московского
технологического университета

Кирилин
14.06.2016

Кирилин Алексей Дмитриевич

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

Специалист по кадрам
Управления кадров



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