

ОТЗЫВ

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

Элементоорганические полимеры представляют все возрастающий интерес для различных отраслей современной техники и медицины в связи с наличием у них ряда специфических свойств, таких как: способность работать при низких и повышенных температурах, биосовместимость, оптические и диэлектрические характеристики, огнестойкость, ярко выраженная способность к образованию термотропных жидких кристаллов и другие.

Полифосфазены второй по значению после полисилоксанов класс элементоорганических полимеров, исследуемый уже около 200 лет, но нашедший практическое применение только в 70-е годы прошлого века благодаря работам отечественных ученых. С начала 2000-х годов наблюдается всплеск исследований в области полифосфазенов в связи с выявившимися перспективами их широкого биомедицинского применения. Рецензируемая диссертация С.Н. Филатова и находится как раз в русле этих исследований и направлена на расширение синтетических возможностей этого класса соединений путем синтеза ряда функционализированных органоксициклотрифосфазенов, способных к иммобилизации лекарственных веществ, к модификации циклических полимеров и к образованию различного типов фосфазеносодержащих полимеров.

Первую трудность, которую должен был преодолеть диссертант, состояла в написании литературного обзора: из имеющегося большого массива литературных источников необходимо было выбрать ссылки непосредственно относящиеся к теме диссертации, что было нелегко осуществить в связи с многоплановостью большинства цитируемых статей, затрагивающие различные аспекты химии олиго- и полифосфазенов, а также возможных областей их применения.

Учитывая рамки и цели рецензируемой диссертации следует признать, что автор справился с анализом как химических превращений одного из самых важных представителей олигофосфазенов – а именно циклического тримера, так и возможных путей использования его производных в различных направлениях. К сожалению, в попытке «объять необъятное» диссертант явно переусердствовал, включив в обзор разделы о функционализации органических соединений и о введении и снятии защитных групп аллильных и гидроксильных соединений (стр 36-49 литобзора). Конечно, эти сведения были необходимы диссертанту в конкретной экспериментальной работе, но вряд ли было целесообразно посвящать этому разделу так много места.

По основной содержательной части диссертацию можно разделить не на 4, как у автора, а на три части: в первой приведены результаты исследования реакций введения и превращения функциональных групп в феноксициклотрифосфазены, во второй, наибольшей по объему, части – синтез и химические превращения дифенилолпропановых производных циклотрифосфазенов и некоторые свойства полимеров на их основе (в основном эпоксидных), в третьей части проанализированы некоторые аспекты применения синтезированных олигомеров и полимеров.

К наиболее существенным результатам первой части, отраженным в выводе №2, следует отнести синтез и идентификацию трех изомеров гексакарбонилциклотрифосфазенов, химическими превращениями которых получены соответствующие гексаметилольные и гексакарбоксовые соединения.

На основе первых реакций с малеиновым ангидридом синтезированы смешанные метилол- и карбоксициклофосфазены, а на основе вторых взаимодействием с глицидилметакрилатом – метакриловые производные. Состав малеинатных феноксифосфазенов убедительно доказан методом лазерной масс-спектрометрии, а вот при анализе MALDI-масс-спектров метакриловых производных автору пришлось преодолеть неожиданно возникшее осложнение, связанное с побочными превращениями и метакриловых радикалов в условиях

снятия указанных спектров, – отщепление метильных радикалов. Сам этот факт строго доказан и не вызывает сомнений, хотя предлагаемая диссертантом схема реакции отщепления является предположительной. Ситуацию не проясняет и факт отсутствия такого превращения в случае олигометакрилоксиспропилсилсесквиоксанов, специально синтезированных и исследованных автором, хотя эту попытку сравнительного рассмотрения двух типов олигомеров следует признать удачной.

Следует отметить высокий экспериментальный уровень этого раздела диссертации, как в синтетическом плане, так и в плане доказательств строения полученных соединений. Тем не менее, автор оставляет без внимания многие вопросы, например, не объясняет причин пониженного выхода некоторых олигомеров. Так реакцию пара-гексакарбоксифенилоксициклотрифосфазена с глицидилметакрилатом приводит к образованию смеси соединений с 1-5 метакриловыми радикалами с выходом всего 50%, что для подобного типа реакций мало. Тем более удивляет, что автор не попытался достигнуть полного присоединения изменением условий реакции (катализ, температура, продолжительность, соотношении исходных соединений).

Тем не менее оппонент разделяет основные положения вывода № 2, среди которых особенно интересным представляются данные о синтезе и выделении гекса-пара-ацетаминофеноксциклотрифосфазена, в кристаллической структуре которого с помощью рентгеноструктурного анализа обнаружены полости способные к заполнению молекулами растворителя(ТГФ) с образованием клатратов.

Выводы № 3 и № 4 отражают результаты второй части диссертации по разработке методов синтеза дифенилолпропановых производных циклотрифосфазена. В отличие от ранее известных продуктов поликонденсации гексахлорциклотрифосфазена с дифенолями С.Н. Филатов использовал избыток монодифенолята указанного дифенола и получил наряду с гидроксиарилоксициклофосфазенами также и олигомерные продукты, молекулы которых состояли из соединенных диоксиароматическими радикалами

чередующихся фосфазеновых циклов. Молекулярная масса этих олигомеров достигала 15000, но длина их макромолекул и доля резко уменьшались с увеличением мольного соотношения монофенолят : гексахлорциклотрифосфазен. Выделить и охарактеризовать диановый гексахлорциклотрифосфазен удалось только многоступенчатым синтезом через гексааллиловый эфир диана. Несмотря на убедительные доказательства строения гексаоксидианового производного получить его в кристаллическом виде не удалось.

Несколько фрагментарным, носящим скорее демонстрационный характер, носит раздел по исследованию реакций этого циклотрифосфазена с глицидилметакрилатом или с метакрилоилхлоридом. Справедливости ради, необходимо отметить, что этот раздел в выводе №3 не отражен. А вот третья часть вывода № 3 сформулирована не совсем удачно: что обрабатывали формальдегидом с целью получения метилольных производных становится понятным только в конце фразы.

Относительно содержащегося в четвертой части вывода №3 положения о получении эпоксипроизводных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов реакцией Na-фенолятной формы последних с эпихлоргидрином, то как показал автор в последующих разделах диссертации, этот способ также представляет скорее научно-демонстрационный интерес, который свидетельствует о намерении автора сопоставить различные варианты синтеза.

Хорошее впечатление оставляет раздел диссертации по синтезу олигоэпоксифосфазенов (вывод № 4), для синтеза которых автор использовал два метода – эпоксидирование надкислотами ненасыщенных производных циклотрифосфазенов, а именно п-аллилоксиарилоксициклотрифосфазенов и эпоксидирование эпихлоргидрином гидроксиарилоксициклофосфазенов. По первому варианту автору не удалось достигнуть полной конверсии аллилокси-групп в эпоксидные, хотя по данным масс-спектров основным в реакционной смеси был соответствующий гексаэпоксид.

К сожалению автор не обсуждает причины этого факта, особенно с учетом ранее полученных на кафедре результатов по эпексидированию аллильных групп эвгенольных производных циклотрифосфазена.

Более впечатляющие результаты получены при эпексидировании гидроксиарилоксициклотрифосфазенов эпихлоргидрином в присутствии карбонатов щелочных металлов. Судя по MALDI масс-спектрам и данным функционального анализа (эпексидное число 20-22) полученный олигомер содержит преимущественно гексаэпексид с незначительными количествами других соединений.

С практической точки зрения обоснованным представляется подход автора к синтезу эпексидциклофосфазенов с различным содержанием в арилоксизаместителях у фосфазенового цикла эпексидных групп путем замены части дифенилолпропана на монофенолы. Этим методом синтезированы, охарактеризованы и идентифицированы по составу фосфазенсодержащие олигомеры с содержанием эпексидных групп от 7 до 16%.

Несомненным достижением докторанта являются результаты совместного синтеза смесевых олигомеров с использованием избытка дифенилолпропана с одновременным образованием олигоэпексидфосфазена и обычного эпексида. Такой подход имеет важное практическое значение, как вследствие сокращения стадийности процесса, так и исключения стадии смешения указанных олигомеров при их раздельном получении. Как показано в диссертации олигоэпексидфосфазены вследствие их большой молекулярной массы имеют в 5-10 раз более высокую вязкость, что может создавать трудности при их совмещении с обычными эпексидами.

Таким образом, основным итогом этого раздела диссертации является разработка путей синтеза эпексидфосфазенсодержащих олигомеров с регулируемым содержанием эпексидных групп (от 10 до 20%) и фосфора (от 3 до 6 %). Эти олигомеры при отверждении образуют огнестойкие или полностью негорючие композиции, содержащие все присущие обычным органическим эпексидам свойства.

Результаты третьей части диссертации свидетельствуют о несомненной практической полезности синтезированных олигомеров. Оппонент полностью разделяет положение вывода №5 о перспективности использования amino-, карбоксил- и эпоксидных производных арилоксициклотрифосфазенов в качестве отвердителей и модификаторов органических эпоксидных смол, повышающих огнестойкость изделий на их основе; здесь важен установленный диссертантом факт сохранения и даже некоторого улучшения остальных присущих эпоксидам свойств – прочностных, адгезионных, диэлектрических и других.

Метакрилатсодержащие олигофосфазены прошли успешные испытания в качестве модификаторов пломбирочных стоматологических материалов и рекомендованы к промышленному испытанию. К сожалению в диссертации отсутствуют какие-либо документы об этом.

На стр. 130 диссертации и стр. 27 автореферата допущена неточность: автор пишет об отверждении эпоксидной смолы ЭД-20 гекса (п-аминофеноксид)циклотрифосфазеном при 130^oC и почему-то указывает в качестве отвердителя триэтилентетрамин. Слишком фрагментарным скорее демонстрационным, представляется раздел об использовании эпоксифосфазенов в качестве компонентов иницирующих систем по Бэмфорду (стр.131 диссертации и 27 автореферата).

Несмотря на отмеченные выше недостатки диссертация С.Н. Филатова несомненно заслуживает высокой положительной оценки. Работа выполнена в актуальной области полимерной химии и является многоплановым синтетическим исследованием, в котором получены и охарактеризованы 10 рядов функциональных олигоарилоксифосфазенов, установлены закономерности реакций их образования и возможность использования для получения термостойких и огнестойких полимеров, а также для модификации различных полимерных материалов.

Совокупность полученных результатов является значительным вкладом в химию олигомерных и полимерных фосфазенов, свидетельствует о высокой квалификации автора. Материалы диссертации опубликованы в 19 статьях в

журналах, рецензируемых ВАК, в двух патентах и были неоднократно доложены на международных и российских научных конференциях. Автореферат и публикации достаточно полно отображают основное содержание диссертации.

Диссертация представляет собой законченное научное исследование, которое по актуальности, новизне и практической значимости соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степени, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 № 842».

Рецензируемая диссертация соответствует профилю специальности 02.00.06 в части п.2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров» и п.4 «Химические превращения полимеров», а ее автор Филатов Сергей Николаевич достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения».

Доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
заведующий лабораторией ФГБУН Института
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

Папков Владимир Сергеевич

Подпись д.х.н., профессора Папкова В.С.
заверяю



30 мая 2016г.

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, г. Москва,

В-334, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН

Телефон: (499) 135-63-84 Факс: (499) 135-50-85

Эл.адрес: vsparck@ineos.as.ru