

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

Олиго- и полимерные органоциклофосфазены и композиции на их основе, обладающие низкой горючестью и высокой термостабильностью, в настоящее время привлекают большое внимание в связи с перспективами их использования в различных областях современной техники. Особый интерес благодаря указанным свойствам, а также биологической инертности и стойкости к излучениям вызывает их потенциальное использование в качестве добавок-модификаторов к различным мономерам и реакционноспособным олигомерам. Кроме того, функционализация органоциклофосфазенов позволяет включать их в макромолекулы конденсационных и полимеризационных полимеров и получать макромолекулы разнообразной топологии.

Вместе с тем, несмотря на громадное число публикаций в этой области, до сих пор существуют определенные сложности, ограничивающие широкое промышленное применение данного класса соединений. Это связано с отсутствием технологически адаптированных методов синтеза олигоциклофосфазенов. В этой связи **актуальность** диссертационной работы, посвященной исследованию и разработке простых и эффективных методов синтеза известных органофосфазенов и получению новых олигомерных и полимерных соединений на их основе, несомненна.

Расширение спектра функционализированных арилоксициклофосфазенов необходимо для создания новых, в частности, эпоксидных полимеров и разработки новых добавок-модификаторов, призванных обеспечить высокую устойчивость к горению. **Практическая значимость** работы подтверждается двумя патентами и успешным испытанием олигофосфазенов с амино- и карбоксильными группами в качестве отвердителей промышленных эпоксидных олигомеров и получением композиций с повышенной огнестойкостью, а также метакрилатсодержащих олигофосфазенов в качестве модификаторов стоматологических пломбирочных материалов.

В свою очередь, разработка методов направленного синтеза функционализированных фенокси- и арилоксициклофосфазенов с введением и последующим снятием защитных групп, исследование стабильности фосфазенового кольца и возможности протекания побочных реакций представляет значительный теоретический интерес и обуславливают **научную значимость** работы.

Диссертационная работа построена традиционно. Она включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение и список цитируемой литературы. Диссертация изложена на 199 страницах, содержит 29 рисунков и 11 таблиц, список цитируемой литературы включает 211 ссылок. Диссертация изложена грамотным языком и легко читается.

Введение диссертации отражает все необходимые положения, которые требуются в соответствии с рекомендациями ВАК, и включает описание актуальности и степени разработанности темы, ее научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, цели и задачи исследования и т.д.

Литературный обзор занимает 70 страниц текста диссертации, фактически без учета списка литературы – это 40% текста диссертационной работы. Он состоит из четырех разделов, логически связанных друг с другом. Сначала Филатов С.Н. рассматривает циклические фосфазены, в том числе и органофосфазены. Затем их модификацию и получение функционализированных производных. Далее получение полимеров на их основе и, наконец, направления практического применения. В таком ключе построена и глава «Обсуждение результатов». На мой взгляд, литературный обзор излишне детализирован. Раздел 1.2.1 в нем по сути представляет собой главу из учебника по органической химии. С одной стороны, подробный анализ литературы позволяет автору тщательно осветить состояние дел в исследуемой области и обозначить имеющиеся проблемы, которые планировалось решить в диссертационной работе. С другой стороны, за множеством мелких деталей теряется основная мысль. В результате, по моему мнению, Филатову С.Н. не удалось четко сформулировать постановку задачи и обозначить место своей работы в данной области исследований. При этом автором, как будет ясно из самой работы, был проведен громадный объем синтетических исследований и значимость полученных результатов, безусловно, велика.

Глава «Обсуждение результатов» также состоит из четырех разделов, хотя принципиально здесь следует выделить две части. Первая, включающая п.п. 2.1 – 2.3, посвящена синтезу и характеристике функционализированных органоциклотрифосфазенов. Во второй части (п. 2.4) обсуждаются их свойства и пути практического применения.

Все синтезы первого и второго разделов этой части (п.п. 2.1 и 2.2) работы основаны на реакции взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена с замещенными фенолятами натрия и монозамещенными производными бис-фенола А и дифенолов и последующей химической модификации синтезированных соединений. Нельзя не отметить большое количество синтезированных функциональных производных олигоарилокси- и феноксициклотрифосфазенов, включающих соединения с амидными, карбоксильными, альдегидными, амино-, гидроксильными и другими группами. Схемы синтезов с подробным описанием защиты и снятия защиты

функциональных групп подробно приведены в конце работы, в Экспериментальной части. К сожалению, за кадром осталось обоснование той или иной стратегии синтеза. Хотя при прочтении понимаешь, что это было сделано на основании тщательного анализа литературных данных. Возвращаясь к перегруженности литературного обзора излишними деталями, мне кажется более уместным их перенесение в раздел Обсуждения результатов, что позволило бы автору более четко показать, что нового было привнесено им в синтез этого класса соединений. Все полученные в работе соединения, включая промежуточные, были тщательно охарактеризованы методами ЯМР и MALDI-TOF, а в ряде случаев методами ДСК, ТГА и РСА. Правда, в последнем случае не очень понятно, откуда взялись результаты, приведенные на рис. 2 и 9 и в табл. 2 и 3, поскольку никакой исходной информации в диссертации не приведено.

Вообще эти два раздела построены больше по описательному принципу. Автор тщательно идентифицирует синтезированные продукты и в ряде случаев анализирует их стабильность, что, безусловно, важно. Однако мне не хватило обобщений и промежуточных выводов. Так, если в разделе 2.1 Филатов С.Н. приводит общую схему синтезов функционализированных феноксициклотрифосфазенов, что позволяет хоть как-то представить цельную картину того, что было им сделано, то в разделе 2.2 такой схемы нет. Это не умаляет достоинств данной работы, но затрудняет оценку ее научной новизны, заставляя меня, как оппонента, самостоятельно сравнивать данные литературного обзора и результатов автора.

Следующий раздел (п. 2.3) посвящен синтезу эпоксициклотрифосфазеновых олигомеров. Для их синтеза автор использует два подхода. Первый – это окисление оксиаллильных групп в циклотрифосфазене, а второй – реакция гидроксильных групп с эпихлоргидрином. И здесь автор пошел по тому же пути последовательного описания синтезов. За кадром (в Экспериментальной части, стр. 159 и 160) осталась сложная работа по выбору условий для проведения реакции окисления и обсуждение выбора условий и стратегии синтеза.

Наличие большого количества эпоксидных групп не всегда целесообразно, поэтому в работе предложены способы контролируемой модификации олигоциклотрифосфазена с целью получения продуктов с регулируемым количеством эпоксидных групп. Автор и в этом случае предлагает несколько вариантов синтеза. В первом случае часть групп была защищена заменой хлора на инертные в реакции с эпихлоридрином фенокси- и *n*-галогенфенокси-заместители. Во втором варианте либо в реакционную систему вводили обычный эпоксид, либо брали избыток дифенилолпропана с тем, чтобы после его реакции с гексахлорциклотрифосфазеном образовывался в необходимом количестве обычный эпоксид типа ЭД-20 или ЭД-22. Эксперименты по отверждению этих

реакционноспособных олигомеров также приведены в разделе Экспериментальная часть и, к сожалению, никак не обсуждаются в разделе Обсуждение результатов.

Последняя часть этой главы (п. 2.4) суммирует результаты по возможному практическому применению некоторых из синтезированных олигоциклотрифосфазенов.

Олигомеры, содержащие гидроксильные или карбоксильные группы и одновременно метакрилатный ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2-$) или малеинатный ($\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-$) фрагмент были использованы для модификации стоматологических композиций на основе промышленных диметакрилатов (триэтиленгликоля и дифенилолпропана) с целью повышения адгезии композиции к тканям зуба и металлам. Из представленных в работе данных видно, что поставленной цели автор добился. Изменение прочностных характеристик нельзя назвать существенным, однако заметно повысилось водопоглощение.

Олигомеры с эпоксидными группами способны к отверждению обычными отвердителями аминного и ангидридного типа. Целью применения таких композиций может быть повышение огнестойкости получаемого материала. Исследования показали, что достоинством этих композиций является относительно высокое технологическое время жизни композиции. С другой стороны, горючесть отвержденных композиций, как содержащих, так и не содержащих галоген, уменьшается за счет наличия фосфор-азотной компоненты. При этом заметных изменений диэлектрических и адгезионных характеристиках не наблюдается. Таким образом, преимуществом предлагаемого подхода является получение огнестойких отвержденных эпоксидных композиций.

Среди других возможных применений автор упоминает возможность модификации полимеров на основе виниловых мономеров путем использования в полимеризации иницирующих систем – карбонил молибдена и продукт взаимодействия эпокси фосфазенового олигомера с трихлоруксусной кислотой. Такая необычная система позволяет включать в макромолекулу олигоциклофосфазен. Результатом должна стать повышенная огнестойкость такого материала. Но и здесь, к сожалению, никаких экспериментальных деталей автор не дает. Хотя этот материал, судя по списку публикаций в автореферате, был автором опубликован.

В «Экспериментальной части» приведено описание исходных веществ, методов синтеза функционализированных фенокси- и ариоксициклотрифосфазенов, способы защиты функциональных групп и снятия защиты, способов отверждения эпокси фосфазенов. На основании такого подробного описания можно воспроизвести любой синтез, проведенный автором. При этом часть эксперимента, представленная, например, на стр. 160 и 166, 171 – 173, как уже упоминалось неоднократно выше, уместнее смотрелась бы в разделе «Обсуждение результатов». В экспериментальной части описаны также методы исследования синтезированных

продуктов. При этом в ряде случаев автор ограничивается только указанием марки прибора без описания экспериментальной методики. Хотя это тот случай, когда методика важна. Речь идет о масс-спектрометрии MALDI-TOF, для которой тип матрицы и условия ионизации имеют определяющее значение (стр. 167). Дано описание метода ГПХ, но приведенный набор колонок (а не одной колонки, как пишет автор) вряд ли позволит оценить молекулярно-массовое распределение таких коротких олигомеров. По крайней мере имело смысл привести калибровочную зависимость или хотя бы одну кривую ГПХ в работе. Кроме того, самих результатов ГПХ я в работе не заметила. Указание ГОСТов, по которым проводились испытания огнестойкости, прочностных, диэлектрических и адгезионных характеристик, важны, но это же не отчет, а диссертационная работа, поэтому имело смысл дать описание эксперимента.

В последней части приведены выводы из работы, которые полностью отражают ее содержание.

В целом, диссертационная работа Филатова С.Н. оставляет положительное впечатление, хотя и не лишена отдельных недостатков. Они уже упоминались выше. Кратко их суть можно сформулировать следующим образом:

1. Скупое изложение собственных результатов в отличие от насыщенного и подробного обзора литературы. В результате синтетическая часть сведена к описанию методологии синтеза, описанию спектров ЯМР и MALDI-TOF. Часть материала, на мой взгляд, неоправданно вынесена в «Экспериментальную часть», что нарушает целостность работы. Мне не хватило обобщения полученного материала, сравнения с литературными данными и четкой формулировки новизны работы.
2. На стр. 131 весьма кратко представлен очень интересный материал об использовании олигоциклофосфазенов в качестве соинициатора радикальной полимеризации виниловых мономеров. С сожалением могу отметить, что никаких экспериментальных данных автор не приводит, ограничиваясь констатацией механизма инициирования. Вместе с тем, предложенный подход позволяет получать макромолекулы разной топологии в зависимости от функциональности олигофосфазена.
3. Свойства полученных олигомеров и материалов на их основе, такие как: огнестойкость, прочностные, адгезионные и диэлектрические характеристики практически никак не обсуждаются. Автор в большинстве случаев ограничивается констатацией факта без обсуждения причин.
4. Экспериментальная часть малоинформативна с точки зрения описания методик исследования синтезированных олигомеров и их свойств. Например, никакой информации о методологии проведения масс-спектрометрии MALDI-TOF – одном из основных методов для идентификации соединений, синтезированных в работе. В этих экспериментах ключевую роль играет матрица и условия

ионизации. В описании ГПХ явная опечатка не может у одной колонки быть набора пор разных размеров (стр. 168). Определение кислородного индекса, диэлектрических свойств, адгезии и ударной прочности свелось к указаниям ГОСТ и места проведения эксперимента (стр. 174, 175).

5. В разделе заключения приведены выводы из работы. Хотелось бы увидеть не только выводы, но и само резюме, в котором автор кратко бы подвел итоги своих исследований и высказал рекомендации по дальнейшему развитию этой тематики.

Если оценивать диссертацию Филатова С.Н. в целом, то можно с уверенностью сказать, что это завершённое исследование, имеющее четко направленное практическое значение. Сделанные выше замечания не снижают общей положительной оценки работы и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов. Полученные результаты вносят существенный вклад в область полимерной химии, способствуя расширению и углублению знаний о синтезе и модификации олигоциклофосфазенов. Материалы диссертации опубликованы в 19 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 2 патентах РФ, 9 статьях в специализированных журналах и сборниках научных трудов и неоднократно докладывались на российских и международных научных конференциях. Публикации и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

По своему научному уровню докторская диссертация Филатова С.Н. «Синтез функциональных производных олигоорганоксициклотрифосфазенов и полимеров на их основе» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в области химии высокомолекулярных соединений, а именно: в работе установлены закономерности образования новых функциональных олигофосфазенов и полимеров на их основе и выявлены направления их практического использования. По актуальности и научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертация соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Результаты работы соответствуют паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки по областям исследования: п. 2 в части «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 в части «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия.», а ее автор, Филатов Сергей Николаевич,

заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»


Черникова Елена Вячеславовна

10 мая 2016 г.

Подпись д.х.н., проф. Е.В. Черниковой
удостоверяю

Декан химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
Академик РАН, профессор



Лунин Валерий Васильевич

Адрес места работы:
119991 г. Москва, Ленинские горы,
дом 1, строение 3, тел. +7(495)9395406
Эл. адрес: chernikova_elena@mail.ru