

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу
Панфиловой Дарьи Викторовны на тему:
«Карбоксилсодержащие олигофосфазены и полимерные композиции
на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности
05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»**

Диссертационная работа Д.В. Панфиловой посвящена синтезу новых мономеров и олигомеров с функционально замещенными арилоксидными группами – перспективных материалов для создания на их основе трудногорючих термостабильных полимерных композиций, а также для модификации метакриловых стоматологических композиций. Целью работы явился синтез новых карбоксилсодержащих олигомерных фосфазенов конденсацией формилфеноксциклотрифосфазенов с малоновой кислотой (метод Дебнера), позволяющий получить соединения, содержащие наряду с карбоксильными группами также и двойные связи. Исследование является продолжением многолетних работ в области химии фосфазенов, проводимых на кафедре технологии пластических масс РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Разработка методов синтеза новых мономерных фосфазенов с функциональными группами в заместителях у атомов фосфора представляет большой интерес для теоретической фосфорорганической химии с точки зрения исследования химических свойств и строения этих соединений. Создание полимерных композиций на основе таких мономеров имеет большой практический интерес, так как потенциально высокая термостойкость, химическая стабильность и механическая прочность этих композиций открывает перспективу применения материалов на их основе в высокотехнологичных отраслях. Кроме того, в связи с увеличивающимся объемом выпуска эпоксидных смол актуальной задачей является разработка новых эффективных модификаторов и отвердителей на основе органофосфазенов с функциональными группами.

Учитывая изложенное выше, диссертационная работа Д.В. Панфиловой, несомненно, является важной и актуальной как в теоретическом плане, так и в практическом отношении.

Диссертация изложена на 122 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Работа содержит 125 литературных ссылок, 32 рисунка и 8 таблиц.

Название полностью отражает содержание диссертации. Во введении обоснованы актуальность, новизна, теоретическая и практическая значимость, а также сформулированы цель и задачи работы, отражены методы исследования и степень достоверности результатов.

Литературный обзор изложен на 40 страницах и состоит из нескольких основных разделов. В первой части обзора рассмотрены известные методы получения циклофосфазенов. Второй раздел посвящен способам получения различных органоциклофосфазенов из галогенфосфазенов. В третьем разделе автором описаны основные способы получения арилоксициклофосфазенов, содержащих в органическом радикале различные функциональные группы (карбокисильные, альдегидные, гидроксильные и др.). В последнем разделе литературного обзора диссертант приводит некоторые данные о возможных областях применения арилоксициклотрифосфазенов с функциональными группами в ароматическом ядре.

Литературный обзор дает представление о современных направлениях исследований в этой области и свидетельствует об актуальности разработки новых методов получения как уже известных органофосфазенов, так и новых типов этих соединений, включающих различные реакционноспособные группировки.

Обсуждение результатов диссертации состоит из двух основных разделов, отражающих основные результаты работы.

В первой части автор рассматривает новый для химии фосфазенов метод получения карбоксилсодержащих соединений, включающих двойные связи, реакцией гексакис(о-, м-, п-формилфеноксид)циклотрифосфазенов с малоновой кислотой в среде пиридина с добавлением сильного основания - пиперидина. Автором были найдены оптимальные условия проведения этой модификации реакции Дебнера, что позволило диссертанту получить соответствующие гексакис-(β -карбоксиэтилфеноксид)циклотрифосфазены с выходами до 90%. Следует отметить, что ранее для синтеза функционально замещенных фосфазенов эта реакция не использовалась.

Поскольку в ходе работы автором было найдено, что наличие межмолекулярных связей в гексазамещенных фосфазенах этого типа ухудшает

растворимость соединений в эпоксидных смолах и органических растворителях, второй раздел диссертации посвящен смешанным карбоксилсодержащим циклотрифосфазенам, которые должны были бы обладать лучшей растворимостью.

Так, с помощью частичного замещения атомов хлора исходного гексахлорциклотрифосфазена на бромфенокси-, фенокси- и эвгенольные радикалы автор получил и охарактеризовал новые циклофосфазены, содержащие в арильных заместителях как карбоксильные группы, способные отверждать эпоксидные олигомеры, так и другие органические радикалы.

Было показано, что синтезированный 1,3,5-три-фенокси-1,3,5-три-п-(β -карбоксиэтенилфенокси)циклотрифосфазен может быть использован в качестве отвердителя-модификатора композиций на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20, эффективно повышая их огне- и термостойкость. При этом оказалось, что данное соединение значительно увеличивает адгезию полученной композиции к стали.

В конце второго раздела диссертации Панфилова Д.В. описывает применение полученных соединений для модификации метакриловых стоматологических связующих на основе бис-ГМА и ТГМ-3. Целью модификации было включение в состав трёхмерной сетки композита карбоксильных групп модификатора, при этом необходимо было установить возможность и степень участия фосфазена в сополимеризации с бис-метакрилатами двойных этенильных и аллильных связей 1,4-три(4-аллил-2-метоксифенокси)-три-п-(β -карбоксиэтенилфенокси)циклотрифосфазена. Для ненаполненных композиций автором был зафиксирован рост адгезии к тканям зуба и металлу с увеличением количества модификатора, причем уже при 5 %-ном содержании 1,4-три-(4-аллил-2-метоксифенокси)-три-п-(β -карбоксиэтенилфенокси)циклотрифосфазена адгезия существенно превышает требования ГОСТ. При этом водорастворимость и водопоглощение ненаполненных модифицированных композиций изменяются незначительно, оставаясь в пределах требований ГОСТ, и выходят за его рамки только в случае наполненных композиций.

Таким образом, полученные автором олигомерные карбоксилсодержащие органофосфазены представляют не только научный, но и значительный практический интерес для стоматологии и конструкционных пластиков специального назначения.

В экспериментальной части автор подробно описывает использованные в работе химические реактивы, экспериментальные методики и методы анализа синтезированных соединений. Следует отметить, что экспериментальная часть работы выполнена на высоком уровне с применением современных физико-химических методов исследования, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P , а также MALDI-TOF масс-спектрометрия.

К сожалению, рецензируемая работа не лишена некоторых недостатков:

1. В диссертации присутствует довольно значительное количество опечаток и неудачных, жаргонных выражений. Так, например, на стр.8 в первой строке сверху пропущен предлог «из» (...статей, 4 которых входят в перечень ВАК). На стр.40: «...описаны методы синтеза фосфазен-силоксановые сополимеров», а на стр.43 в последнем предложении читаем: «...добавка препятствует горению и повышающих термостойкость композиции...». Повсеместно используется сочетание «ЯМР спектр» вместо «спектр ЯМР», а спектры MALDI-TOF автор называет «лазерными». На стр. 49 «отрасли развиваются» не динамично, а «динамически». Спектры ЯМР автор «снимает из раствора», а не «регистрирует или записывает в растворе». Пропущено много запятых, особенно при выделении причастных оборотов.
 2. Досадно, что при рассмотрении спектров ЯМР ^1H изомерных гексакис(β -карбокситетилфеноксид)циклотрифосфазенов (о-,м-,п-КФЦФ) автор почему-то не приводит константы спин-спинового взаимодействия и интегральные интенсивности сигналов различных протонов этих соединений не только на рис.7, но и в экспериментальной части диссертации. Эта информация является крайне важной для идентификации новых соединений и могла бы способствовать правильному отнесению сигналов протонов, которое из приведенных на рис. 7 данных нельзя считать однозначным. Для строгого отнесения сигналов протонов было бы желательно зарегистрировать двумерные спектры (COSY и HMBC) этих веществ.
- Автор никак не обсуждает возможную Z-, E-изомерию в этих соединениях, выводы о которой можно было бы сделать на основании КССВ $^3J_{\text{HH}}$ олефиновых протонов.
3. Несмотря на известное большое время релаксации и медленное накопление сигналов четвертичных ядер углерода, на рисунках 8 и 9 сигнал ядер ^{13}C карбоксильной группы имеет необычно высокую интенсивность по

сравнению с сигналами углеродов ароматического кольца. Автор никак не объясняет этот интересный факт.

4. На стр.68, обсуждая условия синтеза пентаэвгенольных производных из гексахлорциклотрифосфазена, автор утверждает, что строение этого вещества подтверждается спектром ЯМР ^1H , приведенного на рис.16. С этим нельзя согласиться, поскольку эвгенольная группа производного любой степени замещения должна давать практически один и тот же спектр. Различия в спектрах ЯМР ^1H этого заместителя возможны лишь из-за особенностей его ориентации в пространстве около фосфазенового цикла, однако их вряд ли можно увидеть при наблюдении спектра на частоте 200 МГц. Однозначный вывод о степени замещения может дать только спектр ЯМР ^{31}P в сочетании с элементным анализом на СI.

Следует также отметить, что на рис.16, вероятно, ошибочно приведена формула не пентаэвгенольного, а монозамещенного пентахлорфосфазена.

5. В табл. 6 на стр. 83 не указана брутто-формула ТКАФ и не понятно, к чему относятся коэффициенты n для приведенных значений m/z : n - это значения числа фенокси- или этенилкарбоксо- радикалов?

6. На стр. 81 дана ссылка на рис. 8 с MALDI-TOF-спектром ТКАФ и отнесение к табл. 5: На самом деле следует сослаться на рис. 28 (стр. 84) и на табл. 6 (стр. 83).

7. В экспериментальной части диссертации для всех новых синтезированных соединений отсутствуют данные элементных анализов, которые могли бы однозначно подтвердить чистоту и структуру веществ, охарактеризованных автором только спектральными методами.

Однако сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего положительного впечатления о диссертации Д.В.Панфиловой.

Оценивая работу в целом, следует сказать, что диссертация носит законченный характер и заслуживает положительной оценки. В ней решены актуальные научные задачи: разработан метод синтеза новых фосфазенсодержащих олигомеров с карбоксильными группами в молекуле, установлен их состав и строение, выявлена возможность использования этих соединений для получения новых полимерных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Автореферат и опубликованные труды - 12 публикаций, в том числе 4 статьи в журналах списка ВАК и патент РФ, отражают основное содержание диссертации.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» (Полимеры синтетические и природные, включающие карбо-, гетероцепные и элементосодержащие. По особенностям технологии, строению и назначению – полученные по цепными ступенчатым реакциям: - поликонденсации, полиприсоединения, полимеризации).

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 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов», а ее автор, Панфилова Дарья Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент
Монин Евгений Алексеевич
кандидат химических наук,
специальность 02.00.08



Адрес: 105118 Москва, ш. Энтузиастов, 38, ГНИИХТЭОС
Телефон: 8 (495) 673-79-24; E-mail: 11lab@mail.ru
заведующий лабораторией ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС

Подпись Монины Е.А. заверяю.
И.о временного генерального директора
ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС
Сулейманов Артур Абдулманафович

