

Отзыв официального оппонента на диссертацию

Тупикова Антона Сергеевича

«Дикетосодержащие олигофосфазены и

комплексообразующие полиимины на их основе»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальностям 02.00.06 - высокомолекулярные соединения и 02.00.03

органическая химия

Постоянно растущий интерес к β -дикарбонильным соединениям обусловлен их широкой востребованностью в различных областях медицинской химии и химии металлокомплексов. Применение β -дикетонов в золь-гель технологии позволяет создавать органо-неорганические композиционные материалы, которые могут быть использованы в газовых сенсорах, молекулярных термометрах, в производстве оптического волокна, светоизлучающих материалов и др. При этом в современных условиях постоянное появление новых устройств требует создания новых материалов с новым набором характеристик, что определяет активное развитие научных исследований в этом направлении. Необходимо получение как новых по составу и строению соединений, так и совершенствование качества известных материалов.

В связи с этим представленная к защите работа Тупикова Антона Сергеевича «Дикетосодержащие олигофосфазены и комплексообразующие полиимины на их основе» является вполне актуальной. В диссертации изложены результаты исследования по получению новых дикетосодержащих соединений на основе гексахлорциклотрифосфазена, синтез полииминов и исследование их физико-химических свойств. Благодаря использованию β -дикетосодержащего арилоксифосфазена в качестве мономера, автору удалось получить сшитые полиимины, способные координировать ионы различных металлов, а введение в состав полимера ионов европия позволило получить

материал, с поглощением в дальней УФ-области спектра и излучением в красной области.

Научная новизна диссертационной работы Тупикова А.С. заключается в том, что:

- были синтезированы и охарактеризованы три ранее неизвестных арилоксифосфазена, содержащих β -дикето-группы;
- на основе синтезированных β -дикетосодержащих арилоксифосфазенов поликонденсацией с различными диаминами получены полиимины, а также установлено влияние последних на гидрофобность, адгезию к аппретированным поверхностям, а также термические свойства образующихся полимеров
- изучено влияние фосфазенового цикла и положения функциональных групп в ароматических заместителях при атоме фосфора на образование продуктов реакции конденсации сложноэфирных или кето-групп арилоксифосфазена с кетонами или сложными эфирами соответственно.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложен подход к получению полностью замещенного β -дикето-группами арилоксициклотрифосфазена, что позволяет получать разветвленные полиимины, а также иммобилизовать металлокомплексы, применимые при катализе и создании оптоэлектронных устройств.

Структура диссертационной работы

Диссертация Тупикова А.С. написана в традиционной манере, на 143 страницах, и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы и список литературы. Текст проиллюстрирован 37-ю рисунками и 2-я таблицами.

В литературном обзоре рассмотрены и проанализированы литературные источники, посвященные полииминам, фосфазенам и β -дикетонам, изучены характерные свойства указанных соединений, а также возможности получения полииминов с улучшенным комплексом физико-химических характеристик. Основное внимание в этом разделе уделено

различным подходам к получению органоfosфазенов и β -дикетонов различного строения. В целом литературный обзор отражает умение диссертанта анализировать научную литературу по теме диссертации и подводит к актуальности исследований по теме диссертации – выбору универсального подхода к синтезу функциональных полииминов и затем к изучению и сопоставлению их свойств. На основе сравнения методов получения β -дикетонов выбран, по-видимому, оптимальный подход – использование реакции конденсации Кляйзена.

Первый раздел главы «Обсуждение результатов» посвящен синтезу органоfosфазена с функциональными β -дикетоновыми группами из соответствующих кетонов и сложных эфиров. Автором было показано, что при проведении конденсации Кляйзена с участием арилоксиfosфазенов содержащих ацетогруппы происходит межмолекулярная конденсация кетогрупп, что приводит к образованию сшитых нерастворимых продуктов, дальнейшее использование которых не представляется возможным. В то же время, конденсация с участием арилоксиfosфазенов, содержащих сложноэфирные группы, сопровождается их частичным омылением, не зависимо от положения функциональной группы в ароматическом кольце. Следует особо отметить что Тупиков А.С. сумел грамотно интерпретировать все полученные данные которые помогли составить ясную картину происходящих процессов в реакции конденсации Кляйзена.

Невозможность прямого получения β -дикетоновых производных в конечном счете привела автора к успешному решению поставленной задачи, которым оказался многоступенчатый синтез, заключающийся в последовательным превращении функциональных формильных групп в гидроксиметильные, затем в хлорметильные и дальнейшем замещением атомов хлора бета-дикетонатом натрия. Несмотря на многостадийность процесса, было показано, что продукт образуется с высоким выходом.

Во второй части обсуждения результатов повествуется о получении и свойствах полииминов на основе соединения XX из первой главы и

диаминов различного строения. Особо стоит отметить оригинальный способ синтеза кремнийорганического полимера 5, при получении которого происходят 2 параллельных процесса: образование азометина и гидролитическая поликонденсация этоксисилана. При этом второй процесс катализируется выделяющейся водой *in situ* в результате протекания первой реакции.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации. По материалам диссертации опубликовано 12 научных статей, из них 7 в изданиях, рекомендованных ВАК, получено 2 патента РФ. Работа была представлена на всероссийских и международных конференциях, в том числе и зарубежных.

Научные результаты полученные автором базируются на широком использовании физико-химических методов исследований (ИК, Масс - и ЯМР-спектроскопии) и не вызывают сомнений, обладают существенной новизной и представляют интерес для специалистов, работающих в области высокомолекулярных соединений, в области химии β-дикетонов и органофосфазенов.. Кроме того, необходимо отметить комплексность и завершенность работы.

Таким образом, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Тупикова А.С. не вызывают сомнения. Автор проявил высокую квалификацию в использовании широкого ряда структурных и физико-химических методов исследования элементоорганических полимерных и олигомерных соединений, что обуславливает достоверность полученных им результатов и правомерность сделанных выводов.

По диссертации Тупикова А.С. следует сделать следующие замечания.

1. В выводах на странице 121 говорится об интенсивной люминесценции полимерного комплекса европия, но в обсуждении результатов не приводятся экспериментальных данных, подтверждающих правомерность данного утверждения. Так же было бы хорошо привести сравнительный

- анализ спектров поглощения и возбуждения комплекса, самой матрицы, что дало бы больше данных о характере протекающих процессов;
2. Так как основной целью диссертации было получение и исследование комплексообразующих материалов, хотелось бы видеть в литературном обзоре более подробный анализ состояния науки в данной области;
 3. При описании ^{13}C ЯМР спектра на странице 90-91 автор выполняет его интегрирование. Поскольку, судя по спектру эксперимент проводили в режиме широкополосной протонной связки, следовательно интегральные значения не пропорциональны числу атомов и интегрирование проводить некорректно;
 4. Непонятно, чем объясняется отсутствие в обсуждении результатов данных ДСК и ТГА для полимера 2;
 5. В работе присутствуют значительное количество опечаток, неудачных выражений, пропущенных знаков препинания и пробелов. К примеру, в диссертации часто встречается выражение «конъюгированные», гораздо лучше было бы использовать общепринятое в российской научной литературе «сопряженные», на странице 9 полиимины превращаться в полиимииды, а конденсация Кляйзена превращается в конденсацию Кляйзена (стр. 44).

Необходимо подчеркнуть, что приведённые замечания носят дискуссионный или редакционный характер и не снижают положительной оценки работы. Она представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная научно-техническая задача – синтезированы β -дикетосодержащие арилоксифосфазены и на их основе получены новые термостойкие полиимины, способные к комплексообразованию с ионами различных металлов, имеющие важное значение для оптоэлектронной отрасли.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальностям 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения» в части «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной

способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм»; 02.00.03 «Органическая химия» в части «выделение и очистка новых соединений». Диссертация по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор, Тупиков Антон Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06 – высокомолекулярные соединения и 02.00.03 органическая химия.

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН)
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70
Лаборатория функциональных материалов для
органической электроники и фотоники
м.н.с. кандидат химических наук (02.00.06),
Скоротецкий Максим Сергеевич

Тел. +7-(495)-332-58-52

E-mail: skoroteckiy@ispm.ru

8 августа 2019 г.

Отзыв заверяю.
Ученый секретарь

М.И. Тарасенко

