

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Тупикова Антона Сергеевича на тему: «Дикетосодержащие олигофосфазены и комплексообразующие полиимины на их основе», представленную на соискание степени кандидата химических наук» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» и по специальности 02.00.03 «Органическая химия»

Диссертационная работа Тупикова А.С. посвящена синтезу новых β -дикетонсодержащих мономеров на основе промышленно доступных органических соединений и гексахлорциклогексофосфазена, синтезу полимеров на основе полученных мономеров, исследованию влияния используемых диаминов на свойства получаемых полииминов и, наконец, оценки комплексообразующей способности синтезированных полииминов на примере ионов европия.

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

- синтезировано и охарактеризовано 3 ранее неизвестных арилоксифосфазена, содержащих β -дикето-группы;
 - на основе синтезированных β -дикетосодержащих фосфазенов получены полиимины, установлено влияние используемых диаминов на гидрофобность, адгезию к аппретированным поверхностям, термические, а также люминесцентные свойства образующихся полимеров;
- изучено влияние фосфазенового цикла, а также положения функциональных групп в ароматических заместителях при атоме фосфора, на путь реакции конденсации функциональных сложноэфирных или кето-групп арилоксифосфазена с кетонами или сложными эфирами соответственно.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенный подход к получению β -дикетогрупп на матрице стабильного циклофосфазена, полностью замещенного органическими арилоксизаместителями с дикетогруппами, что с одной стороны позволяет получать разветвленные соединения с сопряженными иминогруппами, а также разветвленные полиимины, а

с другой - иммобилизовать металло-комплексы, применимые в катализе и в создании устройств оптоэлектроники.

Структура диссертационной работы

Диссертация изложена на 143 стр., включает 2 таблицы, 37 рисунков и 56 схем. Она состоит из введения, литературного обзора, описания эксперимента, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы, включающего 165 наименований.

Во введении изложена мотивация постановки работы, цель, этапы достижения цели, сформулирована научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

Раздел 1. Литературный обзор состоит из трех разделов и посвящен анализу литературных данных, относящихся к описанию полииминов, фосфазенов и β -дикетонов. Обзор содержит много свежей информации, включая ссылки на статьи 2015 - 2017 гг. Более трети использованной литературы относится к работам за последние 10 лет. Обзор заканчивается кратким заключением и формулированием задачи диссертационного исследования.

Раздел 2 Экспериментальная часть содержит характеристики исходных веществ, описание методик синтеза промежуточных соединений, мономеров и полимеров, а также методы анализа. Автором использованы спектроскопия ^{31}P и ^1H ЯМР; твердотельный ^{13}C -ЯМР; MALDI масс-спектрометрия; ИК-спектроскопия. Выполнены термогравиметрические исследования, ДСК-исследования. сняты на приборе Mettler Toledo DSC-822e при скорости нагревания 20 К/мин в токе аргона. Измерена адгезия и краевые углы смачивания. Использованы УФ-спектроскопия и спектрофлюорометрия. В целом, эксперименты выполнены на высоком уровне и содержит несколько интересных методических находок, что положительно характеризует диссертанта.

В разделе 3 Обсуждение результатов изложено основное содержание диссертации, при этом диссидентом последовательно достигнуты цели, поставленные в работе.

В начале обсуждения результатов автор удачно привел схемы всех основных путей синтеза мономеров и полимеров, которые были осуществлены в данной работе.

Первой стадией всех органических реакций было замещение атомов хлора циклического гексафторфосфазена ароматическими оксисоединениями, с целью получения функционизированных ацетильными, карбоксильными группами или формильными группами производных фосфазена. Эти гексафункциональные соединения были выделены в чистом виде и всесторонне охарактеризованы.

На основе первых двух были разработаны схемы получения дикето-производных фосфазена. Формильное производное было использовано для получения гексафункционального азометина с последующим его взаимодействием с гексакарбонилом молибдена.

Первым подходом к синтезу дикетосодержащих мономеров была конденсация Кляйзена, т.е. взаимодействие ацетильных групп фенилокси-производного фосфазена с соединениями со сложноэфирными группами. Однако этот путь оказался сложным, поскольку ацетильное производное фенилоксифосфазена было склонно к самоконденсации в том числе и в присутствии основных катализаторов и получаемый продукт оказался нерастворимым, хотя и содержал дикетогруппы.

Тогда был получен арилоксифосфазен непосредственно со сложноэфирными группами. При конденсации полученного соединения с ацетоном обнаруживаются продукты омыления исходного эфира, хотя в смеси также присутствует и целевой дикетопродукт.

При увеличении длины алкильного радикала в исходном сложном эфире и с последующим взаимодействием продукта с ацетоном в присутствии или натрия, или амида натрия по реакции Кляйзена, удалось получить замещенный фосфазен, где на две дикетогруппы приходилось четыре карбоксильных.

Для исключения влияния донорного эффекта атома кислорода при ароматическом кольце было решено использовать арилоксифосфазен со сложноэфирными группами в мета-положении, т.е синтез эфирсодержащих фосфазенов проводили на основе эфиров м-гидроксибензойной кислоты.

При конденсации полученных соединений с ацетоном в присутствии амида натрия реакция протекала также, как и в случае пара-изомера, т.е. на две дикетогруппы приходилось четыре карбоксильных.

Полученные соединения несмотря на неполное образование дикетогрупп также могли быть использованы как лиганды в синтезе металлокомплексов. В итоге были получены комплексы меди.

Гексаформилфеноксициклотрифосфазен был использован не только для получения непосредственно основания Шиффа и дальнейшего образования комплекса с гексакарбонилом молибдена, но также для участия в последовательных реакциях получения производного циклофосфазена с гидроксибензилхлоридом. Полученное соединение взаимодействовало с ацетилацетоном. Получить дикетопродукт в чистом виде также не удалось, однако он присутствует в смеси продуктов наравне с его енольной формой и с исходным соединением.

На основе полученного продукта был синтезирован ряд полимеров, взаимодействием его с различными диаминами, такими как α - ω - бис(3-аминопропил)олигодиметоксисилоксан, α - ω -бис(3-аминопропил)диметоксидисилоксан, гексаметилендиамин, метафенилендиамин. Степень завершенности реакции оценивали определением гель-фракции при протекании реакции в течение определенного времени. Полученные полимеры были всесторонне исследованы. По термостойкости – полимеры начинали терять в весе примерно при 300-350°C.

Для оценки комплексообразующей способности синтезируемых полииминов на основе последнего дикетосоединения был получен хелатный комплекс европия и проведен дальнейший синтез полиимина взаимодействием комплекса с α - ω -бис(3-аминопропил)диметоксидисилоксаном.

Исследование спектров поглощения и люминесценции полимерного комплекса европия показало, что поглощение происходит преимущественно в ультрафиолетовой области спектра и достигает максимума при жестком УФ-облучении. Излучение комплекса лежит в очень узкой области спектра и достигает максимума при 612 нм.

Сформулированные в работе выводы соответствуют полученным результатам.

В целом, диссертационная работа Тупикова А.С. оставляет хорошее впечатление. Диссертант переработал и грамотно проанализировал большой объем

литературы и проявил высокую квалификацию в области синтеза, анализа химической структуры с использованием современных методов исследования.

Научная обоснованность и достоверность результатов, полученных автором, обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации. Основная составляющая результатов диссертационной работы изложена в открытой печати в виде 7 статей, опубликованных в рецензируемых журналах перечня ВАК. Публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Результаты представлены на международных и всероссийских научных конференциях.

Результаты работы и использованные подходы могут найти применение в учреждениях, занимающихся синтезом, исследованием свойств поликонденсационных полимеров: ИНЭОС им. А.Н.Несмиянова РАН, ИВС РАН, ФГУП ВНИИ КМ «Прометей» и др.

По работе можно сделать следующие замечания:

- Было бы полезно в дальнейшем развить часть работы, связанную с исследованием свойств ацетилфенокси-производного циклофосфазена, поскольку вывод об образовании тризамещенного бензольного кольца в процессе нагревания этого соединения не является достаточно обоснованным, а только предположительными. При подробном исследовании процесса образования вторичных структур при нагревании можно прийти к получению перспективных высокотермостойких полимеров.

- Не понятно, зачем при получении азометина на основании формилфенилокси циклофосфазена используется сразу аллиламин, т.е. соединение с двойными связями, которые обещано сополимеризовать. Если такие сополимеры не сделаны, то почему не была проведена реакция с более простыми алифатическими или ароматическими моно-аминами. В этом случае можно было бы также исследовать процесс поликонденсации с применением неэквимольного количества диамина с добавлением избыткаmonoамина, чтобы полимер мог быть растворимым. Т.е. тут наблюдается широкое поле деятельности в области синтеза полииминов.

- К замечаниям могу отнести также довольно большое количество грамматических ошибок и опечаток.

Эти замечания не влияют на общую высокую оценку работы. Она представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором решена важная научно-техническая задача – синтезированы арилоксифосфазены, имеющие в ароматических радикалах β -дикето-функциональные группы. На их основе получены новые термостойкие полиимины, способные к комплексообразованию с ионами различных металлов, таких как медь, европий. Изучены люминесцентные свойства синтезированных комплексных соединений с европием.

По актуальности тематики, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Тупиков Антон Сергеевич, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.06 - высокомолекулярные соединения и 02.00.03 – органическая химия.

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Хотина Ирина Анатольевна

Подпись вед. науч. сотр. Хотиной Ирины Анатольевны удостоверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н.

Гулакова Е.Н.

ФГБУ Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук № 199991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28. тел: (499) 135-61-66, факс: (499) 135-50-85, e-mail larina@ineos.ac.ru



«11 » июля 2019 г.

М.П.