

«УТВЕРЖДАЮ»

Временный генеральный  
директор ГНЦ РФ АО  
"ГНИИХТЭОС", член-  
корреспондент РАН, доктор  
химических наук, профессор  
Стороженко П.А.

2019 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу 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,

02.00.03 Органическая химия

Полиимины, как полимеры с сильно конъюгированными цепями, привлекли большое внимание, поскольку они являются многообещающими материалами для широкого спектра применений, например в электронике, оптоэлектронике и фотонике. Введением в состав таких полимеров звеньев, склонных к координированию ионов различных металлов получены высокомолекулярные металлокомплексные соединения, которые используют, например, в качестве катализаторов или носителей люминофоров в светоизлучающих устройствах. В качестве модифицирующих звеньев могут выступать арилоксифосфазены, содержащие в своём составе комплексообразующие  $\beta$ -дикето-группы, которые так же могут участвовать в образовании полимерной цепочки в реакции поликонденсации с формированием полииминов. Фосфазеновая составляющая синтезированных полииминов способна придать последним уникальные свойства, такие как повышенная химическая и термическая стойкость, а также биоинертность. Однако, несмотря на большое число публикаций в области функциональных

арилоксифосфазенов, подобные соединения получены не были. Поэтому диссертация Тупикова А.С., посвященная решению актуальной задачи, а именно синтезу новых  $\beta$ -дикето-содержащих арилоксифосфазенов, полииминов на их основе, а так же изучению комплексообразующих свойств последних, является несомненно актуальной.

Научная новизна диссертационной работы заключается в синтезе трех ранее неизвестных функциональных арилоксифосфазенов и в получении на их основе полииминов, способных к комплексообразованию.

Практическая значимость работы заключается в получении новых материалов, обладающих повышенными температурными характеристиками и люминесценцией под действием УФ-излучения, что делает такие материалы перспективными для области оптоэлектроники.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературных источников. Общий объем диссертации составляет 143 страницы и содержит 165 литературных ссылок, 37 рисунка и 2 таблицы.

В введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели работы, перечислены поставленные задачи и описана научная новизна работы.

В литературном обзоре проанализированы литературные источники, посвященные полииминам, фосфазенам и  $\beta$ -дикетонам, изучены характерные свойства указанных соединений, а так же возможности получения полииминов с улучшенным комплексом физико-химических характеристик.

В экспериментальной части приведены характеристики исходных веществ и способы их очистки, даны основные методики синтеза функциональных арилоксифосфазенов, а так же полимеров и металлокомплексных соединений на их основе, способы их выделения, очистки и анализа.

В обсуждении результатов сопоставлены различные подходы к синтезу функциональных арилоксифосфазенов, содержащих  $\beta$ -дикето-группы, а также полииамино и металлокомплексных соединений на их основе. Приведены результаты исследований свойств полученных соединений.

В первой части автор представил методы синтеза дикетосодержащих арилоксифосфазенов на основе органофосфазенов, имеющих в ароматических заместителях кето- и сложноэфирные функциональные группы. Однако указанные методы сопровождаются протеканием побочных реакций, что не позволяет получить искомые вещества в чистом виде. Другой представленный в первом разделе метод - замещение атомов хлора хлорбензильного производного циклофосфазена на ацетилацетон. Такой метод позволил получить гексафункциональное дикетосодержащее соединение. Во второй части автором получены и частично охарактеризованы полииамины на основе синтезированного дикетофосфазена и различных диаминов, как органических, так и кремнийорганических, а также изучен процесс их образования. Автором были определены термостойкость, гидрофобность, адгезия к аппретированному стеклу полученных полимеров. Все полимеры имеют температуру начала разложения порядка 380 °С, что относит их к разряду термостойких. Так же были получены комплекс дикетофосфазена с европием и металлыстодержащий полиимин на его основе. Исследование люминесцентных свойств образовавшегося продукта показало, что последний имеет стабильное излучение с максимумом при 612 нм, не зависимо от длины волны возбуждения, а также поглощением в области жесткого УФ-излучения, что делает подобное соединение достаточно интересным с технической точки зрения.

По диссертации Тупикова А.С. можно сделать следующие замечания:

1. В работе присутствуют спектры ЯМР снятые на приборе с частотой 200 МГц, что, при современном уровне развития метода, является

достаточно низкой частотой. В будущем рекомендовано использовать приборы с частотой 400 МГц и выше.

2. Работа содержит несколько "ответвлений" от основной тематики, которые требуют более тщательного изучения.
3. Структура полученных металлокомплексов не была подтверждена.
4. В работе имеются опечатки и не совсем удачные выражения.

В целом же рецензируемая диссертация заслуживает положительной оценки, работа носит завершенный характер и в ней решена актуальная научная задача: разработан метод синтеза дикетосодержащих арилоксифосфазенов, установлен состав и строение этих соединений, получены полимеры и металлокомплексы на их основе, выявлена возможность их использования в качестве индикатора жесткого УФ-излучения.

Автореферат и опубликованные труды отражают основное содержание диссертации, причем количество приведенных в автореферате трудов составляет 20 из которых 7 статей в журналах списка ВАК и 2 патента РФ.

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».

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 специальностям 02.00.06

Высокомолекулярные соединения, 02.00.03 Органическая химия, а ее автор, Тупиков Антон Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании научного коллоквиума лаборатории №25? протокол №3 от 05 июля 2019 г,

Отзыв подготовила ведущий научный сотрудник ГНЦ АО «ГНИИХТЭОС», к.т.н. Алексеева Е. И.

«13» 07 2019 г.

Подпись Алексеевой Е.И. заверяю,

И.О. Заместителя директора по научной работе ГНЦ АО

«ГНИИХТЭОС»



В.А. Шарапов

Полное наименование организации: Государственный научный центр Российской Федерации Акционерное общество «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Адрес: 105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, д.38

Тел.: 7-495-673-7210

e-mail: alexelena3@yandex.ru