

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Биличенко Юлии Викторовны на тему «Синтез функционализированных олигоарилоксифосфазенов и полимеров на их основе», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Полифосфазены представляют как научный, так и практический интерес в связи с негорючестью и повышенной термостойкостью этих полимеров, а также с тем, что они являются основой для создания биомедицинских полимеров. Наличие в составе макромолекул этих полимеров связей $P=N$ придает им ряд специфических свойств. Это, например, способность к образованию жидкокристаллического состояния в широком интервале температур и возможность регулирования их физико-механических показателей.

Актуальность рецензируемой диссертации включает два основных аспекта. Во-первых, в диссертации разработаны методы синтеза новых олигомерных фосфазенов, содержащих в связанных с атомами фосфора арилоксирадикалах функциональные группы, обеспечивающие получение фосфазенсодержащих олигомеров, полимеров и полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами.

Во-вторых, актуальна утилизация оказавшихся не слишком востребованными гексахлорциклотрифосфазена и его высших гомологов, что расширяет сырьевую базу для получения новых олигомеров и полимеров.

Диссертация состоит из введения и трех основных частей: литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, а также заключение и список литературы. Общий объем работы 207 стр., включая 54 рисунка, 29 таблиц и библиографию из 173 наименований.

В литературном обзоре Ю.В. Биличенко подробно проанализировала накопленный материал в области синтеза функционализированных олигомерных фосфазенов, отметив ограниченное число публикаций по

превращению уже имеющихся функциональных групп и, что самое главное, практически полное отсутствие данных по составу и строению индивидуальных соединений, составляющих олигомеры. В целом, литературный обзор соответствует направлению выбранных автором исследований, хотя можно отметить наличие в нем некоторых неудачных выражений (стр. 20, 21, 29) и опечаток (стр. 52). Вызывает вопрос корректность написания в схеме 1.37 на стр. 39 аниона лития, даже если это было указано так в первоисточнике.

Во второй части диссертации автором приведены результаты исследования закономерностей реакций хлорциклофосфазенов и их производных с пониженной функциональностью с дифенолами, смесями последних с монофенолами, а также эпоксидирование образующихся гидроксиарилоксициклотрифосфазенов взаимодействием с эпихлоргидрином. Основными результатами разделов 2.1-2.3 являются выявления оптимальных условий полного замещения атомов хлора на гидроксиароматические радикалы – соотношение исходных реагентов, среда, продолжительность процесса, тип акцептора образующегося HCl.

Следует положительно оценить попытку диссертанта применить теорию гелеобразования Флори при взаимодействии хлорциклофосфазенов с дифенолами. Наблюдаемые отклонения объяснены понижающейся активностью атомов хлора на завершающих стадиях реакции, что можно было предвидеть заранее.

Интересным установленным фактом является различное поведение резорцина и дифенилолпропана при взаимодействии с хлорциклотрифосфазеном в гетерогенной системе циклогексан-пиридин. Вполне логичным представляется объяснение этого факта плохой растворимостью резорцина в циклогексане и протеканием основной реакции в среде пиридина при избытке хлорциклофосфазена. Это заключение подтверждает тот факт, что в случае дифенилолпропана реакция не является однозначной.

Уменьшить вероятность гелеобразования при поликонденсации дифенолов с хлорциклофосфазенами удалось введением в молекулы последних ароматических радикалов, в том числе содержащих функциональные группы, которые не способны реагировать со связями P-Cl. При этом автору удалось обнаружить в составе образующихся олигомеров на основе резорцина до 40 % димерных соединений, молекулы которых построены из двух пента-замещенных фосфазеновых циклов, соединенных диоксиароматическими «мостиками». Их образование особенно заметно при осуществлении реакции в кипящем ацетонитриле в присутствии в качестве акцептора углекислого калия. Отмечено также частичное побочное образование димерных соединений с P-O-P связями между двумя фосфазеновыми циклами. К сожалению, масс-спектры образовавшихся олигомеров гидроксиарилоксициклофосфазенов в диссертации не приведены.

Синтезированные гидроксиарилоксициклофосфазены как и обычные дифенолы реагируют с эпихлоргидрином в присутствии KOH, образуя фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры, содержащие фракции фосфазенового компонента и обычного органического эпоксида, образовавшегося из избыточного дифенола. Количество этих фракций можно регулировать избытком дифенола при синтезе исходных гидроксиарилоксифосфазенов: автору удалось получить олигомеры с равным по массе соотношением указанных фракций и суммарным эпоксидным числом до 16%.

Несомненным достижением автора является разработка одностадийного метода синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров непосредственным взаимодействием хлорциклофосфазенов, монофенола (регулятор функциональности) и дифенола в среде избытка эпихлоргидрина в присутствии сначала K_2CO_3 (реакция хлорфосфазенов с фенолами), а затем в присутствии твердого KOH (эпоксидирование гидроксиарилоксифосфазенов). Этот способ технологичен, может быть легко масштабирован на существующем оборудовании, однако в этом случае не удастся достигнуть

полного замещения хлора в циклофосфазенах: его остаточное содержание может достигать 3 мас. %.

Альтернативный способ получения эпоксифосфазеновых олигомеров, исследованный в диссертации - это окисление аллильных групп в эвгенольных производных циклофосфазенов (эвгенол - 4-аллил-2-метоксифенол). В сравнении с эпоксидированием гидроксиарилоксифосфазенов метод окисления более длителен, требует использования нестабильных надкислот, но позволил диссертанту выявить ряд взаимосвязей между условиями процесса и строением как исходных эвгенольных производных, так и конечных олигоэпоксидов.

С использованием рентгеноструктурного анализа установлено точное строение гексаэвгенольного тримерного производного и выявлено нехарактерное для плоского тримерного кольца искажения его планарности вследствие взаимодействия внециклических арилокси-заместителей.

Также выявлен факт образования димерного декаэпоксида за счет, как полагает автор, побочного взаимодействия енольной формы эпокси-групп одной молекулы гексаэпоксида с эпокси-группой другой такой же молекулы. Для строгого доказательства этой реакции необходимо было бы установить природу связи между образующими димер циклами.

Установлена возможность использования для синтеза олигоэпоксифосфазенов этим методом смеси хлорциклофосфазенов, образующихся при частичном аммонолизе пятихлористого фосфора. Это существенно упрощает процесс при его возможном масштабировании.

В разделе 2.1.5 диссертации обсуждаются результаты исследования реакций синтеза карбоксилсодержащих олигоарилоксициклофосфазенов замещением атомов хлора на остатки *n*-метоксикарбонилфенола (парабена) и последующим гидролизом сложноэфирных групп. Установлено, что оптимальными условиями получения промежуточных *n*-метилкарбоксифеноксидциклофосфазенов для всех гомологов хлорциклофосфазенов $(\text{PNCl}_2)_{3-8}$ является осуществление реакции последних

в среде ацетона при температуре его кипения в присутствии безводного карбоната калия. Получены и охарактеризованы индивидуальные тримерные и тетрамерные *n*-метилкарбоксифенокси-производные, а также их смеси с гексамерным соединением.

К сожалению, в схеме реакции (2.9) на стр. 99 допущена опечатка – вместо P_4N_4 в формуле продукта реакции указан P_3N_3 .

Щелочной гидролиз *n*-метилкарбоксифеноксифосфазенов осуществленный по классической схеме и приводящий к образованию *n*-карбоксифеноксифосфазенов, которые практически не растворимы в органических растворителях, но растворимы в слабощелочной воде.

При функциональном анализе полученных поликислот установлено содержание карбоксильных групп на 5-10 % ниже расчетного, что объяснено протеканием побочных реакций щелочного гидролиза, о чем свидетельствует пониженный выход этих соединений.

Нельзя согласиться с утверждением автора о плавлении октамерной кислоты при 284 °С со ссылкой на кривую ДТА рис. 2.31 стр. 107. Эта температура скорее соответствует процессу декарбоксилирования, что можно было бы подтвердить кривой ТГА, которая на указанном рисунке не приведена. Следует, однако, отметить, что в последующем разделе диссертации 2.3.2 в табл. 2.21 (стр. 145) потеря массы систем олигоэпоксифосфазен + олигокарбоксилфосфазен при 250 °С составляет 10-16%. При этом нужно отметить, что максимальная скорость отверждения указанной системы достигается при 150-160 °С, а его завершение происходит при 220-245 °С.

Синтез метакриловых производных олигоарилоксифосфазенов осуществлен двумя методами: присоединением метакриловой кислоты к смеси олигомерных эпоксифосфазенов и бис-глицидилметакрилатов или присоединением глицидилметакрилата к карбоксилсодержащим олигофосфазенам.

Установлено, что при первом методе происходит присоединение от 5 до 6 метакриловых групп, в то время как во втором случае образуется смесь, содержащая в молекуле от 2 до 6 указанных групп с преобладающим содержанием соединений с 3-5 метакриловыми радикалами.

В связи со способностью акрилатов к самопроизвольной полимеризации была изучена их стабильность при хранении в обычных условиях и установлено, что в присутствии 0,5 мас.% гидрохинона они стабильны при 25 °С в течение 5 недель. Это делает возможным использование многофункциональных метакрилат-содержащих олигофосфазенов для отверждения обычных метакриловых композиций различного назначения.

В этом разделе диссертации обнаружены опечатки (стр. 111, 119), неудачные выражения (стр. 118). Не понятно утверждение автора о влиянии непрореагировавших с кислотой эпоксидных групп на положение сигнала атома фосфора на спектре ЯМР (стр. 111).

Раздел 2.2 второй части диссертации посвящен синтезу и исследованию арилоксициклофосфазенов, содержащих в молекулах арилоксирадикалы с двумя различными функциональными группами.

В качестве исходных были выбраны феноляты *n*-метоксикарбонилфенола (парабена) и 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенола); изменением порядка введения последних в реакцию с хлорфосфазенами получены смешанные арилоксициклофосфазены. Превращениями последних синтезированы соответствующие карбоксильные или эпоксидные производные, строение и изомерный состав которых установлены ЯМР-спектроскопией, MALDI-TOF-спектрометрией и функциональным анализом.

Автором обнаружен и экспериментально подтвержден факт частичной замены ранее введенных арилокси-групп на арилокси-радикалы второго реагирующего фенолята. Более активным в этой переэтерификации оказался Na-фенолят эвгенола. В этом же разделе приведены результаты синтеза эпоксиолигомеров VI и VII, содержащих около 3% фосфора и имеющих общее эпоксидное число порядка 16%, а эпоксидное число фосфазеновой фракции

около 7%. Эти, а также другие фосфазенсодержащие олигомеры VIII – XII были использованы для изучения процессов их отверждения и свойств образующихся композитов.

Поскольку основное внимание в диссертации уделено синтезу фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров вполне логичной представляется часть 2.3 диссертации, в которой приведены результаты исследования процессов отверждения эпоксифосфазенов и свойств отвержденных продуктов. Реокинетическим методом сопоставлены параметры гелеобразования фосфазенэпоксидных олигомеров при отверждении типичными для обычных эпоксидов отвердителями; показано практическое совпадение этих параметров. Иная картина наблюдается при отверждении фосфазенсодержащих эпоксиолигомеров карбоксилсодержащими фосфазенами. Во-первых, для отверждения нет необходимости соблюдать точно эквивалентное соотношение олигомер-отвердитель. Во-вторых, продолжительность отверждения при 200 °C не превышает 3 ч. В-третьих, образующиеся отвержденные композиты содержат более 8% фосфора и являются полностью негорючими. В-четвертых, наблюдается инверсия теплового эффекта отверждения. Если органические эпоксидные смолы отверждаются карбоксилфосфазенами экзотермически, то в системе эпоксифосфазен-карбоксифосфазен отверждение протекает эндотермически. К сожалению, причина этого необычного явления в диссертации не выявлена.

Несомненным достижением рецензируемой диссертации является разработка методов синтеза фосфазенсодержащих функционализированных олигомеров, образующих при отверждении самозатухающие и полностью негорючие композиции, имеющие хорошие **перспективы практического** использования в различных областях промышленности. Но наибольшие перспективными для внедрения являются разработанные автором фосфазенсодержащие метакрилаты, введение до 15 мас.% которых в стоматологические пломбировочные композиции существенно повышает

механические характеристики отвержденных материалов, особенно в 3-5 раз адгезию к тканям зуба и металлам.

Кроме замечаний, указанных выше, по рецензируемой диссертации можно сделать еще ряд **замечаний**:

1. Объем многочисленных сокращений полученных олигомеров затрудняет восприятие материала.

2. Автор ошибочно относит эндотермический пик на рис. 2.31 (стр. 107) с максимумом при 284 °С к плавлению октамерного карбоксилсодержащего фосфазена. Столь высокой температурный пик скорее характеризует декарбоксилирование.

3. Оппонент не согласен с утверждением диссертанта о температурах плавления ариламинофосфазенов, синтезированных на основе гексахлорциклотрифосфазена и изомерных метиланилинов. Во-первых, не доказано их кристаллическое состояние. Во-вторых, смущают противоречивые сведения о растворимости ариламинофосфазеновых отвердителей: в конце стр. 148 написано, что они полностью растворяются в эпоксиде, а в последнем абзаце стр. 149 указано, что они нерастворимы в эпоксиолигомере.

Эти и другие отмеченные в тексте отзыва замечания не снижают общей положительной оценки рецензируемой диссертации. Основные ее положения и выводы значительно расширяют существующие представления химии олигомерных и полимерных фосфазенов и делают возможным получение ряда новых соединений. Важным моментом является практическая направленность диссертации – разработанные в ней методики синтезов олигомеров легко вписываются в существующие производства обычных олигомеров и, в случае необходимости, могут быть реализованы в укрупненных масштабах.

Диссертационная работа соответствует пунктам 2, 3 и 9 паспорта специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Материалы диссертации Ю.В. Биличенко могут быть использованы в работе таких организаций, как Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева, Казанский национальный исследовательский технологический университет, МИРЭА - Российский технологический университет, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии науки, АО «Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» и в других профильных организациях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Считаю, что диссертационная работа «Синтез функционализированных олигоарилоксифосфазенов и полимеров на их основе», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, предусмотренных Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а ее автор, Биличенко Юлия Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Официальный оппонент

доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия; 02.00.03 Органическая химия), ведущий научный сотрудник лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, +7-910-409-41-45, khotina@ineos.ac.ru

 Хотина Ирина Анатольевна

Ученый секретарь ИНЭОС

к.х.н.



13.03.2025

 Гулакова Елена Николаевна