

## ОТЗЫВ

официального оппонента, д.х.н. Беловой Лии Олеговны

на диссертацию

Зыонга Тьена Нгуена «Синтез и исследование функциональных олигоарилоксициклотрифосфазенов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

В последние годы наблюдается значительный рост числа исследований в области олигомерных и полимерных фосфазенов, представляющих интерес для получения термостойких и негорючих полимерных материалов. Так синтезированы и охарактеризованы фосфазенсодержащие олигоэпоксиды (ФЭО) на основе бисфенола А и резорцина, образующие при отверждении самозатухающие или полностью негорючие полимерные композиции, сохраняющие или превосходящие основные свойства промышленных аналогов. Однако при синтезе ФЭО на основе гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) возникает серьезная проблема высокой функциональности последнего, приводящая к протеканию побочной реакции гелеобразования. Кроме того, наличие в олигоэпоксидциклотрифосфазенах до 5 функциональных эпоксидных групп не является необходимым при последующем отверждении ФЭО в связи с невозможностью их полного взаимодействия с отвердителем из-за стерических затруднений.

Поэтому представляется актуальным выбранный автором подход – уменьшение функциональности ГХФ заменой части атомов хлора в нем на арилокси-радикалы, инертные в последующих процессах синтеза гидроксиарилоксициклотрифосфазенов и их эпоксидных производных. Этот подход ранее был частично реализован на кафедре пластмасс Менделеевского университета на примере поликонденсации

арилоксилорциклотрифосфазенов с дифенилолпропаном. В рецензируемой диссертации её автор использовал вместо диана резорцин, справедливо полагая на возможность образования ФЭО с большим содержанием фосфазена и, следовательно более термо- и огнестойких.

Целью диссертации Зыонга Тьена Нгуена является синтез олигомерных гидроксарилоксициклотрифосфазенов пониженной функциональности, их эпоксидных производных и определение возможных путей использования полученных соединений.

Диссертация Зыонга Тьена Нгуена изложена на 135 страницах машинописного текста и содержит: список сокращений и условных обозначений, введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературных источников.

В литературном обзоре диссертантом приведены результаты опубликованных работ в области фосфазенсодержащих соединений; рассмотрены методы их получения, основные реакции, области их применения. Содержание литературного обзора соответствует тематике диссертационного исследования Зыонга Тьена Нгуена.

Диссертантом обобщены данные 100 литературных источников, опубликованные в период с 1897 года по 2019 год, что свидетельствует о стабильном интересе исследователей к данной области химии.

Диссертация Зыонга Тьена Нгуена представляет собой достаточно большое по объему систематическое исследование. Результаты ее подтвердили перспективность выбранного направления исследований, обоснованность его стратегии и методологии.

Материал диссертации хорошо структурирован, явно прослеживается логическая цепочка превращений: гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) – синтез его арилоксипроизводных различной степени замещения – получение продуктов полного замещения оставшихся атомов хлора на м-гидроксифенокси-радикалы реакцией с резорцином – эпоксидирование

образовавшихся фосфазенсодержащих полифенолов взаимодействием с эпихлоргидрином.

Продукт каждой ступени превращения указанной цепи подробно охарактеризованы с использованием ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^1\text{H}$  спектроскопии и матрично-активирования десорбционно-ионизационной масс-спектрометрии (MALDI-TOF).

Автором установлено отсутствие каких-либо различий в реакции ГХФ с фенолом и п-ацетаминофенолом в части выхода и изомерного состава феноксихлорциклотрифосфазенов, равно как и для следующей стадии взаимодействия последних с резорцином. Существенные различия возникают при эпексидировании гидроксифеноксиарилоксициклотрифосфазенов с фенокси- и п-ацетаминофенокси-производными.

Если в случае фенокси-м-гидроксифеноксициклофосфазенов, как и предполагалось, образуются соответствующие эпоксифосфазены, то реакция эпихлоргидрина с п-ацетамидными производными протекает неоднозначно, приводит к образованию сложной смеси продуктов со значительным содержанием непрореагировавших гидроксильных групп.

Автор предполагает, что в этом случае протекает, в основном, взаимодействие эпоксидных групп как исходного ЭХГ так и образующихся глицидиловых фосфазеновых эфиров с амидными группами с образованием хлоргидриновых соединений. К сожалению автор не наблюдал дегидрохлорирования последних с регенерацией оксиранового цикла, что дает основание считать указанное превращение более сложным.

Основные выводы диссертации вполне обоснованы и базируются на использовании современных методов исследования, при этом согласуются с ранее приведенными исследованиями в этой области, а результаты работы представляют практический интерес, однако, этот аспект в работе освещен не в достаточной мере.

Автореферат диссертации изложен на 16 страницах, текст автореферата достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы, а также публикации по ее тематике.

В качестве замечаний следует отметить следующие:

1. В диссертации указано, что синтезированные смешанные хлор-п-ацетамидоциклотрифосфазены использованы для отверждения ФЭО на основе фенокси-м-гидроксифеноксифосфазенов, однако конкретных экспериментальных данных не приведено.
2. С позиций регулирования свойств эпоксифосфазеновых олигомеров интересно было бы проследить влияние изомерного состава феносихлорциклофосфазенов на свойства конечных соединений, а именно варьируемого соотношения ди-, три- и тетрахлорсодержащих соединений.

Однако эти замечания не касаются существа работы, ни в коей мере не снижают ее научную и практическую значимость и влияют на общую положительную оценку рецензируемой диссертации, представляющей собой законченное научное исследование, в котором автором установлены возможности синтеза с высоким выходом смешанных арилоксихлорциклотрифосфазенов, закономерности их взаимодействие с резорцином и последующего эпоксидирования образующихся арилокси-м-гидроксифеноксициклотрифосфазенов реакцией с эпихлоргидрином.

Диссертация Зыюнга Тьена Нгуена хорошо оформлена, практически не содержит ошибки и неточностей, а автореферат и опубликованные труды отвечают её основному содержанию. Достоверность диссертации не вызывает сомнений.

Считаю, что рецензируемая диссертация отвечает всем необходимым требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», а её автор Зыюнг Тьен Нгуен заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических

наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и  
КОМПОЗИТОВ.

Официальный оппонент:  
доктор химических наук, профессор  
кафедры химии и технологии  
элементоорганических соединений  
имени К.А. Андрианова  
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский  
технологический университет»



Белова Лия Олеговна

Подпись Беловой Л.О. заверяю  
Первый проректор  
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский  
технологический университет»,  
доктор химических наук, профессор

3.09.2020



Н.И. Прокопов

Адрес места работы:  
119571, Россия,  
Москва, пр-т Вернадского, д. 86  
belova.lya@inbox.ru,  
8(495) 246 05 55 доб. 469.