ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА РХТУ.2.6.05
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № 14/26
решение диссертационного совета
от 24 сентября 2026 года № 9

О присуждении ученой степени доктора химических наук Бредову Николаю Сергеевичу, представившему диссертационную работу на тему «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов» по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Диссертация принята к защите «17» июня 2026 года, протокол № 2, диссертационным советом РХТУ.2.6.05, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 15 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева 185А от «25» мая 2022 г. с изменениями, внесенными приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 155А от «05» июля 2024 г.; продлен приказом проректора по науке и инновациям № 251А от «27» сентября 2024 г. и внесенными изменениями приказом ректора № 22ОД от «28» января 2026 г.

Соискатель Бредов Николай Сергеевич, «02» января 1984 года рождения, окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2007 году, диплом серия ВСГ № 1499463 с присвоением квалификации инженер по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 02.00.06 Высокомолекулярные соединения и 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов по теме «Новые функциональные олигосилсесквиоксаны и олигофосфазены для модификации полимерных композиций стоматологического назначения» защитил в 2011 году в диссертационном совете Д 212.204.01 при РХТУ им. Д.И. Менделеева, диплом серия ДКН № 156980.

Соискатель работает доцентом кафедры химической технологии пластических масс в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный консультант – профессор, доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), Киреев Вячеслав Васильевич, профессор кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор, академик Российской академии наук Берлин Александр Александрович, научный руководитель Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук;

Доктор химических наук, профессор, Серенко Ольга Анатольевна, заместитель директора по научной работе, руководитель отдела высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук;

Доктор химических наук, профессор, Зеленецкий Александр Николаевич, главный научный сотрудник лаборатории твердофазных химических реакций Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук.

Ведущая организация – Акционерное общество «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений».

Основные положения и выводы диссертационного исследования (объем 318 с.) в полной мере изложены в 20 научных работах, опубликованных соискателем, 18 из них – в изданиях, индексируемых в международных базах данных. Получено четыре патента РФ на изобретения. В публикациях по теме диссертационной работы представлены результаты исследований по установлению закономерностей реакций гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации функционализированных органотриалкоксисиланов, получения олиго- и полидихлорфосфазенов и реакций их нуклеофильного замещения, синтеза фосфазенсилоксановых гибридных соединений, а также их применения в качестве компонентов связующих полимерных композиционных материалов. Личный вклад автора в работы, опубликованные в соавторстве, составляет более 60% и заключается в анализе литературных данных, постановке целей и задач исследований, разработке теоретических положений диссертации, выборе методологии и методов исследования, методик проведения экспериментов и технологических решений, непосредственном участии в написании статей.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Kireev V.V. Oligo- and Polysiloxanephosphazenes Based on Eugenol Cyclotriphosphazene Derivatives / V.V. Kireev, **N.S. Bredov**, B.M. Prudskov, Jianxin Mu, R.S. Borisov, I.B. Sokol'skaya, V.P. Chuev // Polymer Science, Ser. B. – 2011. – V. 53. – № 1–2. – P. 307–315. DOI: 10.1134/S1560090411020059 (Scopus, Web of Science)
2. **Bredov N.S.** Synthesis of Oligoorganosilsesquioxanes via Acidohydrolytic Polycondensation / **N.S. Bredov**, E.Yu. Shporta, Yanqing Liu, V.V. Kireev, R.S. Borisov, M.V. Gorlov, V.F. Posohova, V.P. Chuev // Polymer Science, Ser. B. – 2013. – V. 55. – № 7–8. – P. 472–377. DOI: 10.1134/S1560090413070014 (Scopus, Web of Science)
3. **Bredov N.S.** Methacrylate Compositions Modified by Oligosilsesquioxanes with Methacryl and Cyclotriphosphazene Substituents / **N.S. Bredov**, E.Yu. Shporta, M.V. Gorlov, V.V. Kireev, S.N. Filatov, V.F. Posohova, V.P. Chuev // Polymer Science, Ser. B. – 2015. – V. 57. – № 5. – P. 444–450. DOI: 10.1134/S1560090415050024 (Scopus, Web of Science)
4. Gorlov M.V. A Direct Synthesis of $Cl_3P{=}NSiMe_3$ from PCl_5 and Hexamethyldisilazane / M.V. Gorlov, **N.S. Bredov**, A.S. Esin, V.V. Kireev // Journal of Organometallic Chemistry. – 2016. – V. 818. – P. 82–84. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.05.022 (Scopus, Web of Science)
5. **Bredov N.S.** Synthesis of Methacrylate-Containing Oligosilsesquioxanes via Acidic Hydrolytic Polycondensation in the Medium of Methacrylate Monomers / **N.S. Bredov**, Le Phu Soan, V.V. Kireev, A.A. Bykovskaya, I.B. Sokol'skaya, M.V. Gorlov, A.S. Esin, S.R. Bekmukhamedova, V.A. Polyakov // Polymer Science, Ser. B. – 2017. – V. 59. – № 3. – P. 240–247. DOI: 10.1134/S1560090417030022 (Scopus, Web of Science)
6. **Bredov N.S.** Methacrylate-Containing Polymer Compounds for Dentistry / **N.S. Bredov**, Le Phu Soan, V.V. Kireev, A.A. Bykovskaya, I.B. Sokol'skaya, V.F. Posohova, B.V. Klyukin, V.P. Chuev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – № 4. – P. 595–601. DOI: 10.1134/S1070427217040164 (Scopus, Web of Science)
7. **Bredov N.S.** Linear 2-Ethylhexyl Imidophosphoric Esters as Effective Rare-Earth Element Extractants / **N.S. Bredov**, M.V. Gorlov, A.S. Esin, A.A. Bykovskaya, V.V. Kireev, O.A. Sinegribova, M.D. Ryabochenko // Applied Sciences. – 2020. – V. 10. – P.1229. DOI: 10.3390/app10041229 (Scopus, Web of Science)
8. **Bredov N.S.** Oligomeric Silsesquioxane-Siloxane Modifiers for Polymer Dental Compounds / **N.S. Bredov**, A.A. Bykovskaya, Nguyen Van Tuan, V.V. Kireev, A.S. Tupikov, I.B. Sokol'skaya,

V.F. Posohova, V.P. Chuev // Polymer Science, Ser. B. – 2020. – V. 62. – № 3. – P. 182–189. DOI: 10.1134/S1560090420030033 (Scopus, Web of Science)
9. Chernysheva A.I. Synthesis and Characterization of Linear Multi-Functional Phosphazene Structures for Polymer Cross-Linking / A.I. Chernysheva, A.S. Esin, M.A. Soldatov, **N.S. Bredov**, V.V. Kireev, V.V. Oberemok, I.S. Sirotin, M.V. Gorlov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 1117(1). – P. 012027. DOI: 10.1088/1757-899X/1117/1/012027 (Scopus)
10. Gorlov M. Novel Approach for the Synthesis of Chlorophosphazene Cycles with a Defined Size via Controlled Cyclization of Linear Oligodichlorophosphazenes $[Cl(PCl_2=N)_n–PCl_3)^+[PCl_6]^-$ / M. Gorlov, **N. Bredov**, A. Esin, I. Sirotin, M. Soldatov, V. Oberemok, V.V. Kireev // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – V. 22(11). – P. 5958. DOI: 10.3390/ijms22115958 (Scopus, Web of Science)
11. **Bredov N.S.** Copolycondensation of 3-Aminopropyltriethoxysilane and 3-Methacryloxypropyltrimetoxysilane: NMR Study / **N.S. Bredov**, Nguyen Van Thuan, D.S. Zaitseva, V.V. Kireev, M.V. Gorlov, I.B. Sokol'skaya, V.A. Polyakov // Polymer Science, Ser. B. – 2021. – V. 63. – № 4. – P. 341–349. DOI: 10.1134/S1560090421040047 (Scopus, Web of Science)
12. **Bredov N.S.** Oligomeric Silsesquioxanes Bearing 3-Aminopropyl Groups / **N.S. Bredov**, Nguyen Van Thuan, D.S. Zaitseva, V.V. Kireev, M.V. Gorlov, I.B. Sokol'skaya, V.A. Polyakov // Polymer Science, Ser. B. – 2021. – V. 63. – № 4. – P. 350–357. DOI: 10.1134/S1560090421040035 (Scopus, Web of Science)
13. **Bredov N.S.** Modern Approaches to Obtaining Organofunctional Silsesquioxanes / **N.S. Bredov**, V.V. Kireev, V.A. Polyakov, I.B. Sokol'skaya, A.S. Esin// // Polymer Science, Ser. C. – 2023. – V. 65. – № 2. – P. 180–195. DOI: 10.1134/S181123822370039X (Scopus, Web of Science)
14. Горелова П.В. Определение химического строения и молекулярной массы олигохлорфосфазенов с помощью методов спектроскопии ЯМР ^{31}P и масс-спектрометрии MALDI-TOF / П.В. Горелова, **Н.С. Бредов**, В.В. Киреев, И.Б. Сокольская, В.А. Поляков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2025. – Т. 67. – № 2. – С. 91–100. 10.31857/S2308113925020033 (ВАК)

Основные результаты диссертационной работы также апробированы на 15 международных и всероссийских научных конференциях, опубликовано 14 материалов докладов.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв официального оппонента, академика Российской академии наук, профессора, доктора химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), научного руководителя Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук **Берлина Александра Александровича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

Отмечено, что предложенная диссертантом схема термического отверждения олигосилсесквиоксанов взаимодействием остаточных в них силанольных групп с силоксановыми связями лестничных участков базируется на хорошо известной схеме циклической деполимеризации α,ω-дигидроксидиорганосилоксанов, хотя экспериментально в диссертации не подтверждена. Представленные в диссертации данные по содержанию последовательностей звеньев силсесквиоксановых и силоксановых блоков являются вполне обоснованными однако требуют дополнительного подтверждения, например, встречным синтезом подобных блок-сополимеров взаимодействием отдельно синтезированных олигосилсесквиоксанов и α,ω-дифункциональных диорганосилоксанов.

Кроме отмеченных выше по тексту замечаний по отдельным разделам диссертации, сделаны следующие замечания:

1) Выведенное автором уравнение, связывающее соотношение исходных гексаметилдисилазана и PCl_5 (стр. 176) при синтезе олигодихлорфосфазенов является математически правильным, но теряет химический смысл: расчет по уравнениям (103)–(104) приводит к образованию дробного числа молекул олигодихлорфсофазена. Как можно себе представить, например, 0,3 молекулы олигомера $–(PCl_2=N)_{10}–$?

2) Вызывает сомнение образование радикала $–^{\bullet}P(OAr)=O$ в схеме (141) и в табл. 39, хотя данные MALDI-TOF масс-спектрометрии и указывают на это! Непонятно откуда появляется атом Н в группе P–NH–P в схемах (88) и (89) на стр. 147?

3) Оппонент обнаружил в диссертации неудачные выражения (стр. 99, 136, 149), пропуски букв и слов в предложениях (стр. 126, 151, 242) и некоторые другие неточности.

Сделанные замечания не могут повлиять на общую положительную оценку докторской диссертации Бредова Н.С., в которой решена актуальная научная проблема – разработаны методы синтеза новых функционализированных олигомерных силсесквиоксанов, линейных фосфазенов и силоксанфосфазенов, установлен их состав и строение, определены некоторые направления их использования.

Экспериментальная часть диссертации выполнена на высоком научном уровне с использованием современных методов исследования – ЯМР-спектроскопии высокого разрешения и твердотельной на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si и ^{31}P, матрично-активированной десорбционно-ионизационной масс-спектрометрии, ДСК, ДТА, гель-проникающей хроматографии. По объему представленного материала, уровню обсуждения, подходам к исследованию, диссертация отвечает всем квалификационным требованиям.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части: п. 2 – «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», п. 3. – «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров» и п. 9. – «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

В заключении указано, что диссертационная работа «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов», 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, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Бредов Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

2. Отзыв официального оппонента, профессора, доктора химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), заместителя директора по научной работе, руководителя отдела высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук **Серенко Ольги Анатольевны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) В литературном обзоре недостаточно полно проанализированы источники последних 5 лет.

2) Во введении к главе 2 (Обсуждение результатов) автор указывает: « Выбор мономеров обусловлен необходимостью установления влияния природы функциональных групп в органических радикалах на: строение и состав образующихся олигомеров; исключение гелеобразования в процессе синтеза ОССО, с одной стороны, а, с другой, оптимизации отверждения этих олигомеров при получении полимерных композиционных материалов на их основе; протекание процессов гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации с целью выбора оптимального метода синтеза ОССО; условия химических превращений одного типа функциональных групп в другие; особенности побочных превращений в олигомерах с участием как функциональных групп, так и силоксановых связей.» Автор четко и убедительно обосновал выбор мономеров и задачи, которые предполагается решить в ходе работы.

К сожалению, автор не привел промежуточных обобщений (заключений) в конце каждого раздела главы 2 (2.2, 2.3, 2.5, 2.7) полученных результатов в соответствии с поставленными во введении задачами, что представляло бы собой логическим завершением каждого блока исследований.

3) Было бы не плохо, опираясь на литературные данные, провести скрининг продуктов изучаемых автором реакции, подразделяя их на «ожидаемые» (или прогнозируемые), и новые (неожидаемые) продукты, которые являются результатом многомаршрутности реакций гидролитической/ацидогидролитической поликонденсации. В этом случае вывод о том, что разработаны методы синтеза новых органосилсесквиоксановых и линейных фосфазеновых олигомеров, в составе которых идентифицировано более 100 индивидуальных соединений был бы более значимым и убедительным.

4) В подразделе 2.7.2, в котором представлены результаты синтеза гибридных олигомеров с циклическими фосфазеновыми и линейными силоксановыми фрагментами, приведены данные термогравиметрического анализа. Автор отмечает, что «достаточную термостойкость при нагревании на воздухе (350°С) демонстрирует только СФ3. Для остальных силоксанциклотрифосфазенов наблюдается монотонное снижение массы образца уже после 100°С.» Возникает вопрос о причинах столь низкой термостойкости этих соединений.

5) При описании результатов практического использования метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов (раздел 2.4.1) автор пишет: «Представленные данные показывают ограниченные возможности использования добавок метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов для регулирования молекулярно-массовых характеристик ПММА. Тем не менее, указанные олигомеры могут применяться в качестве добавок при блочной полимеризации метакрилатов, в частности, при получении триплексных стекол с промежуточным полимерным слоем, способствуя его адгезии к силикатной поверхности с сохранением показателей светопропускания. Кроме того, введение олигоорганосилсесквиоксанов оказывает положительных эффект на термостойкость полимерных материалов», - и указывает ссылку на публикацию, соавтором которой он является. Странно, почему автор не привел в своей диссертации численные значения этого, более убедительного, на мой взгляд, с позиции практического применения и интереса, результата.

Отмеченные замечания в большей мере носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Бредова Н.С. Рецензируемая диссертация выполнена на высоком научном уровне с квалифицированным применением современных методов исследования, таких как ЯМР-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, термические методы анализа.

Диссертационная работа Бредова Н.С. «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов» соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части: п. 2 – «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», п. 3. – «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров» и п. 9. – «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

В заключении отмечено, что диссертационная работа Бредова Н.С. «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов», 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, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Бредов Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

3. Отзыв официального оппонента, доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника лаборатории твердофазных химических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук **Зеленецкого Александра Николаевича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

Приведенные на стр. 144-145 диссертации формулы составных фрагментов молекул блок-соолигомеров представляются вполне вероятными, хотя строго и не доказанными, особенно структуры III и IV на стр. 144. Неудачным представляется выражение на стр. 144 о «примыкании» тетрад и триад к лестничным силсесквиоксановым фрагментам.

Вторым необычным фактом, обнаруженным при снятии MALDI-TOF масс-спектров, является образование радикальных фрагментов в молекуле эвгенольных производных. Если в случае метоксигрупп в орто-положении к связи P–O–Ar, это вполне вероятно, то отщепление радикалов •OAr от атомов фосфора представляется маловероятным, так как радикалы ≡P•– в литературе не описаны.

Кроме отмеченных выше по тексту замечаний по отдельным разделам диссертации, сделаны следующие замечания:

1) Предложенный в работе механизм полимеризации ТФСИ и ТХДФ с участием четырех-центрового промежуточного состояния не подкреплен экспериментальными данными.

2) Спорным является отнесение процесса образования полидихлорфосфазена из трихлорфосфазотриметилсилилимина: диссертант относит этот процесс к разряду живой катионной полимеризации. Представляется более обоснованным отнести этот процесс к неравновесной поликонденсации.

3) В тексте диссертации имеются неудачные выражения (стр. 25, 196, 214, 233, 266) и опечатки (стр. 28, 49, 71, 168).

В целом же докторская диссертация Н.С. Бредова несомненно заслуживает положительной оценки. Автором разработаны способные к масштабированию эффективные методы синтеза новых функционализированных олигомерных силсесквиоксанов, линейных фосфазенов и силоксанфосфазенов с использованием современных методов установлен их состав, также строение входящих в состав индивидуальных соединений.

Отмечено, что результаты рецензируемой диссертации существенно расширяют существующие представления в химии олигомерных и полимерных силоксанов и фосфазенов.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части: п. 2 – «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», п. 3. – «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров» и п. 9. – «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

В заключении указано, что диссертационная работа «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов», 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, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Бредов Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

4. Отзыв ведущей организации – Акционерного общества «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений». Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Не достаточно изучены реологические характеристики обоих типов олигомеров, химическое взаимодействие их с компонентами полимерных композиционных материалов (наполнитель, базовое связующее, вспомогательные вещества).

2) Для установления состава и строения получаемых олигомеров автор широко использовал ЯМР спектроскопию. И если в случае ^{1}H и ^{31}P ЯМР спектров их анализ и трактовка не вызывают сомнений, то рассмотрение кремниевых спектров вызывает ряд вопросов. Как при наблюдаемой их сложности и мультиплетности автор проводил разделение сигналов и их отнесение к конкретным соединениям с использованием проведенных в литературном обзоре данных?

3) Несоответствие табл. № 3 автореферата и табл 14 на стр. 107 диссертации, где приведены свойства гибридных силоксанфосфазенов: в автореферате указано, что содержание метакриловых групп определено по данным ГПХ, а в тексте диссертации – по данным ЯМР ^{1}H. Как можно определить метакриловые группы по данным ГПХ?

4) В диссертации содержатся неудачные выражения и опечатки (стр. 25, 47, 49, 71, 94, 156, 196, 266).

Отмеченные недостатки не могут повлиять на общую положительную оценку рецензируемой докторской диссертации, которая представляет собой фундаментальное исследование в области синтеза новых перспективных кремний- и фосфорсодержащих олигомеров с установленными основными параметрами и закономерностями процессов их получения, а также определением направлений практического использования указанных олигомеров. Диссертационная работа соответствует пунктам 2, 3 и 9 паспорта специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части: п. 2 – «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», п. 3. – «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров» и п. 9. – «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

В заключении отмечено, что диссертационная работа «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов», 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, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, Бредов Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на Ученом Совете, Протокол № 2 от 30 июня 2026 г. Отзыв подготовлен к.т.н. Алексеевой Еленой Ильиничной, ведущим научным сотрудником Государственного научного центра Российской Федерации АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»), лаборатория № 25 и утвержден Генеральным директором ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», д.э.н. Чиркиным Андреем Борисовичем.

5. Отзыв на автореферат член-корреспондента РАН, доктора химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), доцента, советника директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук **Бермешева Максима Владимировича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) В работе использован широкий набор функциональных заместителей – аминных, метакрилатных, эпоксидных, аллильных, эвгенольных и фосфазеновых. Хотелось бы уточнить, в какой степени их выбор определялся заранее заданным комплексом свойств конечных материалов и можно ли на основании полученных результатов сформулировать общие принципы взаимосвязи «природа функционального заместителя – строение олигомера – свойства и область применения»?

2) В схемах 16 и 19 катализатор реакций гидросилилирования обозначен в общем виде как «Pt-кат.». Какой именно платиновый катализатор использовали в этих сериях

экспериментов и оценивалось ли влияние природы или концентрации катализатора на направление гидросилилирования и характеристики образующихся продуктов?

6. Отзыв на автореферат доктора химических наук, профессора кафедры СМ13, заведующего лабораторией конструкционных материалов и сплавов Центра НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» **Сторожука Ивана Павловича**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) В автореферате указано, что в процессе гидролитической сополиконденсации АГМ-9 и А-174 (раздел 2.2) выявлены побочные реакции метакриловых групп с аминными группами по типу реакции Михаэля. Хотелось бы уточнить, проводилась ли количественная оценка глубины протекания этой побочной реакции в зависимости от условий синтеза (температура, соотношение мономеров, природа растворителя) и как это влияет на свойства конечных продуктов?

2) При обсуждении синтеза линейных олигоарилоксифосфазенов (раздел 4.3.2) автором отмечено, что при неполном замещении атомов хлора протекают процессы гидролиза и фосфазен-фосфазановой перегруппировки. Интересно было бы узнать, является ли этот процесс контролируемым и можно ли его использовать для целенаправленного введения фосфазановых звеньев в макромолекулу, или же это исключительно нежелательный побочный процесс?

7. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, технического директора Акционерного общества «Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа» **Бузова Андрея Анатольевича**. Отзыв положительный. Имеется замечание: перспективным представляется попытка автора заменить импортный мономер А-174 на отечественные моно- и диметакрилаты на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана (стр. 13), хотя в случае этих мономеров требуется достигнуть большей стабильности образующихся олигомеров.

8. Отзыв на автореферат доктора технических наук (специальность 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов), первого заместителя генерального директора Акционерного общества «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» **Андреевой Татьяны Ивановны**. Отзыв положительный. Имеются замечания:

1) Новые типы гибридных полимеров – полисилоксанфосфазенов – получены как гидролитической поликонденсацией триалкоксисиланов с фосфазеновыми группами в органических радикалах, так и реакцией присоединения гидридсиланов или силоксанов к ненасыщенным органоксифосфазенам. К сожалению, в автореферате приведены только предположения о практическом использовании этих сополимеров, например, для получения газоразделительных мембран, но данных об испытании их не приведены.

2) Учитывая использование силсесквиоксан-силоксановых блок-сополимеров и гибридных олигосилсесквиоксанов с боковыми фосфазеновыми радикалами в базовой стоматологической композиции, в качестве пожелания, можно отметить необходимость проведения токсикологических исследований разработанных модификаторов по ГОСТ 10993-1-2021.

9. Отзыв на автореферат доктора химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), профессора, профессора кафедры технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» **Давлетбаевой Ильсии Муллаяновны**. Отзыв положительный. Без замечаний.

10. Отзыв на автореферат доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.

Несмеянова Российской академии наук **Хотиной Ирины Анатольевны**. Отзыв положительный. Без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством публикаций в области высокомолекулярных соединений и позволяет оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методы синтеза серии новых органосилсесквиоксановых и линейных фосфазеновых олигомеров;

установлены оптимальные условия гидролитической и ацидогидролитической гомо- и сополиконденсации органотриалкоксисиланов с аминными, метакриловыми и фосфазеновыми группами в органических заместителях;

показана независимость стадий ацидолиза и гидролиза от природы заместителей, но существенное их влияние на завершенность поликонденсации и состав образующихся олигосилсесквиоксанов, суммарное содержание лестничных и клеткоподобных фрагментов в которых может достигать 95%;

выявлены побочные реакции типа реакции Михаэля, частичного гидролиза сложноэфирных групп и образования цвиттер-ионных структур, протекающие в процессе гидролитической сополиконденсации амино- и метакрилатсодержащих алкоксисиланов;

разработаны методы синтеза линейных олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи живой катионной полимеризацией N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и равновесной поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила;

предложены наиболее вероятные механизмы указанных реакций, включающие образование переходных четырех-центровых состояний;

выведено уравнение, связывающее мольное соотношение исходных пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана, позволяющее рассчитать значение молекулярной массы образующихся олиго- и полидихлорфосфазенов;

установлены взаимосвязи между условиями реакций образования олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов, силоксанфосфазенов и выходом и составами продуктов; с помощью ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF-масс-спектрометрии идентифицировано более 100 индивидуальных соединений;

обнаружена реакция силилирования NH-группы триэтоксисиланом с образованием связи кремний–азот;

охарактеризованы ряды олигодиарилоксифосфазенов с молекулярной массой до $(4\div8)\cdot10^3$, содержащие в ароматических циклах метакриловые, аллильные и сложноэфирные заместители;

обнаружен необычный факт образования катионов азофосфония в процессе десорбции и ионизации аналита при снятии MALDI-TOF масс-спектров олигомерных арилоксифосфазенфосфонилов за счет отщепления анионов ArO^- от концевых фосфазенильных групп;

определены физико-химические и механические свойства полимерных композиционных материалов, модифицированных функционализированными олигосилсесквиоксанами и олигоорганоксифосфазенами, в частности добавки 5–6 мас. % олигосилсесквиоксанов более чем на 50% повышают прочностные характеристики пломбировочных композитов, а введение 3–10 мас. % добавок метакрилатсодержащих олигофосфазенов способствует росту адгезии к тканям зуба и металлам в 4–5 раз.

Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработан однореакторный метод синтеза олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи взаимодействием пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана, предложен

наиболее вероятный механизм инициирования и роста цепи, а также расчетное уравнение, связывающее мольное соотношение N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина и PCl_5 со значением молекулярной массы образующихся олиго- или полидихлорфосфазенов;

установлены закономерности реакций образования олигосилсесквиоксанов, линейных фосфазенов и полисилоксанфосфазенов, открывающие новые возможности для синтеза соединений подобного класса и значительно расширяющие существующие представления в области химии полисилоксанов и полифосфазенов;

обнаружен ряд известных, но неочевидных для элементоорганических соединений химических реакций и превращений (дегидроконденсация с участием NH-группы органоксизамещенного дифосфониламина при взаимодействии с триэтоксисиланом; реакция аза-присоединения по Михаэлю при взаимодействии амино- и метакрилатсодержащих кремнийорганических соединений и др.);

показаны возможности применения синтезированных функционализированных олигосилсесквиоксанов и линейных олигофосфазенов в качестве модификаторов и связующих для стоматологических полимерных композиционных материалов с повышенными физико-химическими и механическими характеристиками.

Оценка достоверности результатов исследования **выявила**:

обоснованность и достоверность полученных результатов работы обеспечены большим объемом экспериментальных данных, использованием современных методик эксперимента и обработки данных;

обоснованность и достоверность полученных результатов обусловлена применением комплекса современных методов анализа, в том числе, ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si, ^{31}P ЯМР-спектроскопии (в т.ч. твердотельной ^{29}Si ЯМР спектроскопии), ИК-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, гельпроникающей хроматографии (ГПХ), термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), Cl, P, N элементного анализа, а также стандартизованных методик определения механических характеристик;

обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена их внутренней непротиворечивостью, а также воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований.

Личный вклад автора был определяющим на всех этапах выполнения работы, включая выбор направления и темы исследования, формулирование гипотез, постановку цели и задач, выбор объекта и предмета исследований, разработку методологии и методов исследований, выполнение и руководство экспериментальными работами, интерпретацию и обработку экспериментальных данных, подготовку рукописей к публикации и текста диссертации, обобщение результатов и формулировку выводов.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация Бредова Николая Сергеевича представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, которая направлена на установление закономерностей реакций гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации функционализированных органотриалкоксисиланов, равновесной поликонденсации и живой катионной полимеризации трихлорфосфазеновых мономеров, реакций присоединения гидридсиланов и гидридсилоксанов к аллильным органоксифосфазенам при получении соответствующих олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов и их использования для получения полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами.

По своему содержанию диссертация соответствует пунктам 2, 3 и 9 паспорта специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»: п. 2 – «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», п. 3 – «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров» и п. 9 – «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертация Бредова Николая Сергеевича «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов» соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «14» сентября 2023 года № 103 ОД.

На заседании от «24» сентября 2026 года диссертационный совет РХТУ.2.6.05 РХТУ им. Д.И. Менделеева принял решение: за разработку синтетических методов получения новых олигомерных и полимерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов, внедрение которых имеет важное значение для развития отечественной полимерной промышленности, присудить Бредову Николаю Сергеевичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Присутствовали на заседании 13 (тринадцать) членов диссертационного совета, из них в режиме видеоконференции 03 (три), в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации – 08 (восемь).

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» – 10 (десять), «против» – нет, «воздержались» – нет.

Проголосовали 03 (три) члена диссертационного совета, присутствующие на заседании в режиме видеоконференции.

«за» – 03 (три), «против» – нет, «воздержались» – нет.

Итоги голосования

«за» – 13 (тринадцать), «против» – нет, «воздержались» – нет.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент И.С. Сиротин

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент Ю.В. Биличенко

Дата «24» сентября 2026 года