ОТЗЫВ

официального оппонента, академика РАН, доктора химических наук, профессора Берлина Александра Александровича,

на диссертационную работу

Бредова Николая Сергеевича

на тему «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Полисилоксаны и полифосфазены – несомненно перспективный класс элементоорганических полимеров, которые являются объектом исследования кафедры пластмасс Менделеевского университета с середины 50-х годов прошлого столетия. Так с участием ученых кафедры в 60-е годы была разработана технология производства олигомерных хлорфосфазенов и организовано первое в мире производство их алкоксипроизводных для извлечения тяжелых металлов из промышленных растворов.

Тогда же были синтезированы ранее неизвестные силоксан-фосфазеновые олигомеры и полимеры и показана возможность их применения в составе негорючих полимерных композиционных материалов повышенной термостойкости.

После случившегося в нашей стране в 90-ые годы спада научных исследований и в связи с возрастающими запросами передовых отраслей промышленности в новых более совершенных материалах стала актуальной проблема совершенствования методов получения как ранее известных, так и новых типов элементоорганических полимеров.

Актуальность рецензируемой докторской диссертации состоит в том, что на базе ранее выполненных на кафедре исследований и с учетом опубликованных в литературе данных была поставлена задача разработать методы синтеза новых олигомерных силсесквиоксанов, линейных фосфазенов и силоксанфосфазенов, содержащих в составе присоединенных к атомам кремния и фосфора органическим радикалам различные

функциональные группы – аминные, аллильные, эпоксидные, сложноэфирные, карбоксильные и другие.

Наличие таких групп в олигомерах при их использовании в составе полимерных композиций позволяет осуществить взаимодействие с другими компонентами – базовым связующим, наполнителем, вспомогательными веществами и регулировать, тем самым, свойства изделий из этих композитов.

С другой стороны, важно было исключить как протекание побочных реакций этих функциональных групп в процессе синтеза олигомеров, так и гелеобразование.

Уже в названии диссертации и во введении автор четко определил **основные задачи исследования**:

– синтез новых олигомеров разных типов;

– установление строения составляющих эти олигомеры индивидуальных соединений и их относительное содержание;

– свойства и применение синтезированных олигомеров.

Научная новизна исследования заключается в установлении закономерностей синтеза, строения и свойств новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов. Так, в представленной диссертационной работе впервые:

– разработаны новые органосилсесквиоксановые и линейные фосфазеновые олигомеры, изучены особенности их синтеза;

– установлены оптимальные условия гидролитической и ацидогидролитической гомо- и поликонденсации органотриалкоксисиланов с аминными, метакриловыми и фосфазеновыми группами в органических заместителях. Показана независимость стадий ацидолиза и гидролиза от природы указанных заместителей, но существенное их влияние на завершенность поликонденсации;

– показана возможность регулирования состава и строения функциональных олигосилсесквиоксанов, а также возможности их использования при создании полимерных композиционных материалов;

– разработаны методы синтеза линейных олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи живой катионной полимеризацией N-

(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и термической поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила. Предложены наиболее вероятные механизмы этих реакций;

– выявлен ряд побочных процессов, протекающих в условиях синтеза кремний- и фосфорорганических олигомеров, а также некоторые специфические превращения, наблюдаемые при съемке MALDI-TOF масс-спектров линейных органоксифосфазенов.

Теоретическая значимость работы заключается в ряде положений. Во-первых, выведено уравнение, связывающее мольное соотношение N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и пентахлорида фосфора, позволяющее точно рассчитать значение молекулярной массы образующихся олиго- или полидихлорфосфазенов. Во-вторых, предложен механизм роста полидихлорфосфазеновой цепи с участием концевого фосфониевого катиона через образование переходного четырех-центрового состояния; выведено уравнение связывающее соотношение реагентов и молекулярную массу образующихся олиго- или полидихлорфосфазенов. В-третьих, показаны особенности специфических превращений и взаимодействий, детектируемых при MALDI-TOF масс-спектрометрическом анализе линейных органоксифосфазенов, в том числе с участием концевых триарилоксифосфазеновых звеньев в условиях десорбции-ионизации с образованием катионов фосфазония.

Структура диссертации является классической. Диссертация изложена на 318 страницах машинописного текста и состоит из общей характеристики диссертационного исследования (введения), обзора литературы, обсуждения результатов (7 подразделов), экспериментальной части, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы (245 ссылок).

По содержанию исследовательская часть диссертации может быть разделена на три блока: синтез и исследование олигосилсесквиоксановых, линейных фосфазеновых и силоксанфосфазеновых олигомеров, причем два последних четко не разделены: фосфазеновые структуры могут находиться как в боковых цепях силсесквиоксанов, так и в основных цепях молекул, чередуясь с силоксановыми фрагментами.

Автором установлено, что в отличие от классического метода синтеза лестничных полиорганосилоксанов гомогенным гидролизом органотриалкоксисиланов при котором необходимо строгое мольное соотношение силан : вода = 1:1,5, в случае гидролитической (ГПК) и ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) функционализированных органотриалкоксисиланов это соотношение можно повышать до 1:2 без гелеобразования и при значительном уменьшении продолжительности процесса. При этом в составе образующихся олигомеров наряду с силсесквиоксановыми структурами может содержаться до 35 мол. % звеньев с SiOH-группами.

В связи с уже существующим опытным производством метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов и их использованием для модификации полимерных композиционных материалов стоматологического назначения представляется вполне логичным обращение диссертанта к синтезу аналогичных олигомеров, дополнительно содержащих другие функциональные группы, в частности, аминные. При совместной ГПК аминопропилтриэтоксисилана и метакрилоксипропилтриметоксисилана выявлено протекание побочных реакций азаприсоединения (реакция Михаэля), гидролиза и переэтерификации сложноэфирных групп. Методами ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{29}Si спектроскопии установлено количественное содержание в олигомерах различных структурных фрагментов.

Оригинальным является реализованный диссертантом метод твердотельной ЯМР ^{29}Si спектроскопии для определения состава структурных звеньев в сополимерах, синтезируемых в среде бис-акрилатов. Кроме очевидного практического аспекта этот метод позволил оценить содержание различных структурных фрагментов в составе молекул олигомеров на разных стадиях процесса их образования путем фиксации («замораживания») их в матрицах фотоотверждаемого трехмерного акрилатного полимера.

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.

В диссертации установлено, что при наличии в органических радикалах исходных алкоксисиланов объемистых линейных или циклических фосфазенов завершенность всех стадий ГПК и АГПК уменьшается, а в составе образующихся олигомеров преобладают трициклосилоксановые фрагменты. Интересными с научной и практической точек зрения представляются результаты исследования синтеза блок-сополимерных силсесквиоксан-диорганосилоксанов. Хотя совместная поликонденсация три- и диалкоксисиланов давно использована в промышленности для получения различного типа термореактивных олигомеров (кремнийорганических смол), диссертант попытался с использованием современных методов исследования установить строение соединений, входящих в состав этих олигомеров. 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.

В целом же результаты этой части диссертации вносят весомый вклад в химию олигосилсесквиоксанов и открывают широкие возможности синтеза функционализированных олигомеров с регулируемым содержанием полициклических и клеткоподобных структур.

Важным достижением диссертанта являются результаты исследования синтеза линейных олигофосфазенов (ЛОФ), которые представлены в литературе в значительно меньшей степени нежели их циклические аналоги, хотя первое промышленное производство было начато именно с линейных алкоксифосфазенов.

Классические методы синтеза прекурсоров ЛОФ – олигохлорфосфазенов – основаны на реакции частичного аммонолиза PCl_5 при избытке последнего или теломеризации гексахлорциклотрифосфазена пятихлористым фосфором при температуре выше 250°С. Оба эти способа технологически неудобны и не позволяют точно регулировать молекулярную

массу образующихся олигохлорфосфазенов. Автор исследовал альтернативные методы синтеза олигохлорфосфазенов полимеризацией N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина (ТХФИ) и, для сравнения, поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ).

Первое соединение, получаемое реакцией PCl_5 и гексаметилдисилазана при –50÷0°С, является термически нестабильным и полимеризуется в присутствии каталитических количеств PCl_5 выше 0°С. Доказательства его образования подтверждены ЯМР ^{31}P спектроскопией. Как показано в диссертации полимеризация ТХФИ протекает по механизму живого катионного процесса. Исходя из этого установленного факта, диссертант разработал однореакторный (one pot) способ получения линейных олигохлорфосфазенов реакцией гексаметилдисилазана с PCl_5 при регулируемом избытке последнего, а величина этого избытка определяет молекулярную массу олигодихлорфосфазена. Автором выведено связывающее оба эти параметра уравнение, хорошо совпадающее с экспериментальными данными.

Более того, предложен наиболее вероятный механизм этого процесса с присоединением звена $–PCl_2=N–$ к растущей цепи через стадию образования промежуточного активного четырех-центрового состояния.

Показано, что использование каталитических количеств PCl_5 при термической полимеризации ТХДФ, протекающей по классической равновесной схеме, приводит к частичному включению механизма живой катионной полимеризации, характерному для ТХФИ.

Значительная часть исследования диссертанта посвящена синтезу метакриловых алкоксифосфазенов на примере взаимодействия ТХДФ с 2-гидроксиэтилметакрилатом акцепторным методом. Основные результаты этого раздела состояв в:

– установлении побочной реакции фосфазен-фосфазановой перегруппировки;

– образовании P–O–P-связей между фосфазановыми фрагментами;

– установление связывания акцептора с молекулами образующегося алкоксифосфазана, не разрушаемого даже в условиях десорбции-ионизации при снятии MALDI-TOF масс-спектров.

Арилокси-производные линейных олигохлорфосфазенов, синтезированные взаимодействием последних и модельного ТХДФ с фенолятами (фенол, эвгенол и метилпарабен) оказались стабильными соединениями, в которых превращением функциональных групп были получены и охарактеризованы арилокси-производные с эпоксидными, эфирными и карбоксильными группами.

Здесь следует отметить установленные автором факты образования при десорбции-ионизации арилоксифосфазенов катионов фосфазония с удалением арилоксидного аниона, а также гомолитического расщепления отдельных фрагментов с формированием катион-радикальных олигомерных частиц.

Синтез олиго- и полисилоксанфосфазенов осуществлен диссертантом реакцией гидросилилирования аллильных групп эвгенольных производных ТХДФ и гексахлорциклотрифосфазена. Как оказалось, гидросилилированию производных ТХДФ предшествует реакция дегидроконденсации с образованием N-силильного тетраарилокси-бис-фосфонила, которое легко удаляется при последующей гидролитической поликонденсации. Новые, необычные олигомеры синтезированы гидросилилированием полностью или частично замещенных эвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена моно- или бис-гидридсилоксанами.

Модельные олигомеры с 6 силоксановыми фрагментами в связанных с атомами фосфора фосфазеновых циклах по данным ДСК демонстрируют различия в температурных переходах, которые находятся в интервалах от –15 до +65°С.

Разветвленные растворимые полисилоксанфосфазены с M_w до 3×10^4 синтезированы гидридным присоединением к гексаэвгеноксициклотрифосфазену смеси моно- и дигидридсилоксанов с различной длиной силоксановой цепи. Варьирование длины этих цепей и соотношения моно- и дигидридсилоксанов позволяет легко регулировать параметры образующихся сетчатых полимеров, температуры стеклования которых находятся в интервале –70÷–100°С, а температуры 5%-ной потери массы изменяются от 260 до 390°С.

Практическая значимость работы. Некоторые результаты диссертации уже нашли практическое применение, в частности для повышения физико-химических и механических характеристик полимерных композиционных материалов стоматологического назначения. Особенно впечатляет почти 5-кратное увеличение адгезии модифицированных композитов к тканям зуба и металлам при использовании 5 мас. % олигомерных алкоксифосфазанов или существенное повышение параметров чувствительности к внешнему облучению для фотополимеризуемых композиций с добавкой 5–15 мас. % силоксанфосфазенов с боковыми фосфазеновыми группами.

Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.

В дополнение к приведенным выше **замечаниям** по рецензируемой диссертации можно сделать следующие.

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 H 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».

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-технологических 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.

Официальный оппонент
Академик РАН, доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), профессор, научный руководитель Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Берлин Александр Александрович

29 июня 2026 г.

Подпись академика РАН, доктора химических наук, профессора Берлина Александра Александровича заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н [illegible] кой академии наук,
к.ф.-м.н [illegible] М.Г. Михалева

Индекс, почтовый адрес места работы:
119991, г. Москва, улица Косыгина, д. 4, к. 1
Рабочий e-mail: berlin@chph.ras.ru,
рабочий телефон: +7 (495) 939-72-49