ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, профессора Зеленецкого Александра Николаевича, 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

Актуальность рецензируемой диссертации не вызывает сомнений поскольку силсесквиоксановые, фосфазеновые олигомеры и гибридные олиго- и полисилоксанфосфазены на их основе находят все возрастающее применение в различных областях народного хозяйства, включая передовые отрасли промышленности, сельское хозяйство и медицину.

Основной целью диссертации Н.С. Бредова явилась разработка методов синтеза указанных олигомеров, содержащих в связанных с атомами кремния и фосфора органических радикалах различные функциональные группы – аминные, аллильные, метакриловые, эпоксидные и другие. Такие функционализированные олигомеры представляют интерес в качестве связующих или модификаторов полимерных композиционных материалов с повышенными физико-химическими и механическими характеристиками.

Вместо широко используемого метода введения функциональных групп в предварительно полученные олигосилсесквиоксаны автор использовал альтернативный путь – поликонденсацию функционализированных триалкоксисиланов. Такой подход потребовал установления оптимальных условий синтеза: температурно-временных параметров, фазового состояния реакционной системы, соотношения исходных веществ, наличие катализатора.

Ключевым моментом в таком подходе являлось установление состава и строения олигосилсесквиоксанов и возможности их регулирования.

Для решения этих задач автор успешно использовал ЯМР-спектроскопию на ядрах водорода, углерода и кремния как высокого разрешения в обычном и APT-режимах, так и твердотельную. Доказательства строения индивидуальных соединений, составляющих олигомеры, по данным ЯМР-спектров не вызывают сомнений, однако оценка их относительного содержания с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии является недостаточно полной, по-видимому из-за затрудненной десорбции высокомолекулярной фракции при снятии спектров.

Интересной находкой, практически не описанной в литературе, является идентификация и установление по данным твердотельных ^{29}Si ЯМР-спектров относительного содержания в составе олигосилсесквиоксанов помимо целевых $RSiO_{1.5}$-звеньев кремнийсодержащих фрагментов с одной и двумя силанольными группами. Фиксация промежуточного состояния олигомеров, распределенных и зафиксированных в матрице акрилового полимера, открывает широкие возможности изучения строения этих соединений на разных стадиях процесса, включая начальные, что не всегда доступно.

При гидролитической поликонденсации функционализированных триалкоксисиланов установлены две основные особенности: неполный гидролиз алкоксигрупп в случае мономеров с объемистыми радикалами и повышение в составе образующихся олигомеров содержания трициклических силоксановых структур.

Более удобной в экспериментальном отношении оказалась ацидогидролитическая поликонденсация (АГПК) функционализированных триалкоксисиланов в гомогенных условиях. Значимым в практическом отношении являются результаты исследования АГПК в растворе моно- или бисметакрилатов при содержании 10-15 мас. % триалкоксисилана: максимальная степень завершенности процесса близка к количественной, а состав образующихся олигомеров примерно тот же, что и в случае классического процесса гидролитической поликонденсации. Такой подход позволяет исключить стадию смешения высоковязких олигосилсесквиоксанов с бисметакрилатами и получать более однородные композиции для использования в полимерных материалах различного назначения.

Для модификации свойств олигосилсесквиоксанов осуществлена совместная АГПК органотриалкоксисиланов с диорганодиалкоксисиланами с целью получения олигомеров с чередующимися органосилсесквиоксановыми и диорганосилоксановыми блоками. Особенностью этого процесса было исключение образования циклических диорганосилоксанов. Этого удалось добиться регулированием соотношения органотриметокси- и диорганодиалкоксисилановых мономеров. Оценка содержания органосилсесквиоксановых и диорганосилоксановых структур в сополимерах, приведенная по ^{29}Si ЯМР-спектрам, позволила сделать выводы о составе продуктов и строении соответствующих соолигомеров. Основными элементами молекул соолигомеров являются циклические и двутяжевые

структуры T_3 и T_n при 3-кратном мольном избытке органотриалкоксисилана в исходной смеси (50-70 мол. %) и линейные фрагменты при 3-кратном избытке диалкоксисиланов (45–70%).

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.

Новые малоизученные олигомерные и полимерные силоксанфосфазены (ПСФ) двух типов синтезированы и исследованы диссертантом: первый тип содержит фосфазеновые фрагменты в составе связанных с атомами кремния органических радикалов олигосилсесквиоксанов, а второй включает указанные фрагменты в составе основных цепей молекул наряду с диорганосилоксановыми структурами.

Первый тип ПСФ получен ацидогидролитической поликонденсацией соответствующих триалкоксисиланов. В отличие от обычных триалкоксисиланов их фосфазенсодержащие аналоги оказались менее реакционноспособными, а образующиеся из них олигосилсесквиоксаны содержат остаточные функциональные группы OCH_3 и $OCOCH_3$, имеют молекулярную массу не выше 2000 и состоят преимущественно из три- и тетрациклических силоксановых клеткообразных структур.

При гидросилилировании фосфазеновых тетразамещенных эвгенольных соединений автором обнаружена неизвестная ранее побочная реакция силилирования –NH– групп, предшествующая силилированию аллильных связей.

Второй тип ПСФ синтезирован гидридным присоединением моно- и дигидридсилоксанов к аллильным группам эвгенольных остатков три- и гексазамещенных циклотрифосфазенов. Регулированием соотношения фосфазен : смесь моно- и дигидридсилоксанов автору удалось синтезировать сверхразветвленные и сетчатые ПСФ с регулируемыми значениями параметров сетки. Эти полимеры обнаруживают переход при –70÷–100°С, соответствующий стеклованию силоксановых участков цепей, начинают терять массу при нагревании на воздухе при 350°С и имеют коксовый остаток при 700°С около 25%.

Высокой оценки заслуживает раздел диссертации, в котором изложены результаты исследования синтеза, строения и свойств линейных фосфазеновых олигомеров, которые, судя по литературным данным, изучены

значительно меньше циклофосфазенов. Автор сопоставил три возможных метода синтеза линейных олигохлорфосфазенов и вполне обосновано выбрал в качестве исходных соединений трихлорфосфазотриметилсилилимин (ТФСИ) и трихлорфосфазодихлорфосфонил (ТХДФ).

Хотя реакция пятихлористого фосфора с метилсилазанами впервые была осуществлена на кафедре пластмасс МХТИ им. Д.И. Менделеева еще в 1968 г., ее исследование Н.С. Бредовым позволило не только осуществить направленный синтез ТФСИ при –50°С, но и установить оптимальные условия катализируемой пятихлористым фосфором его полимеризации по механизму живых катионных цепей.

Важным достижением этого раздела диссертации является разработанный однореакторный процесс синтеза ТФСИ и его последующей полимеризации без выделения из реакторной смеси. При этом удается довольно точно регулировать молекулярную массу образующегося полидихлорфосфазена в пределах 20×10^3. Выведенное уравнение, связывающее мольное соотношение гексаметилдисилазана и пентахлорида фосфора при взаимодействии в указанных температурно-временных условиях и позволяющее точно рассчитать значение молекулярных масс олиго- или полидихлорфосфазенов, отражает **теоретическую значимость работы**. Кроме того, предложены и обоснованы наиболее вероятные механизмы роста цепи при полимеризации ТФСИ в присутствии PCl_5 и термической поликонденсации трихлорфосфазодихлорфосфонила.

Образование олигодихлорфосфазенов на основе ТХДФ происходит по схеме равновесной поликонденсации поскольку образующийся побочный $POCl_3$ и концевые $-POCl_2$ группы могут реагировать с растущими макромолекулами, усредняя их длину. В то время как $(CH_3)_3SiCl$ – побочный продукт полимеризации ТФСИ, – к такому взаимодействию не способен.

Автором синтезированы два вида линейных олигоорганоксифосфазенов – с алкокси-радикалами, содержащими метакриловые группы, и с функционализированными арилокси-заместителями.

Установлено, что при реакции как модельных соединений (ТХДФ) так и олигодихлорфосфазенов с 2-этилгидроксиметакрилатом кроме замещения атомов хлора происходят процессы образования соответствующего алкилхлорида и фосфазен-фосфазановая перегруппировка. В результате образуются гидролитически неустойчивые органоксипроизводные олигофосфазенов.

В свежеприготовленном виде эти соединения подвергаются детектированию методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. Необычным здесь является обнаруженный факт десорбции солевых форм олигофосфазенов с пиридином, который являлся акцептором HCl и не удалился при обработке раствора олигомера водным раствором HCl.

Стабильными, как и ожидалось, оказались арилокси-производные модельных (ТХДФ) и линейных олигофосфазенов. Фенокси-производные автор использовал для оценки молекулярных масс исходных хлоролигомеров, а эвгенольные и метоксикарбонильные олигомеры для последующих химических превращений с введением эпоксидных, карбоксильных и метакриловых групп.

Установлено, что при введении указанных групп известными методами деструкции фосфазеновых цепей не происходит, а содержание соответствующих индивидуальных соединений в олигомерах легко определяется MALDI-TOF масс- спектрометрией.

Необычным, на первый взгляд, представляется обнаруженный автором при анализе арилоксифосфазенов методом MALDI-TOF масс-спектрометрии факт ионизации аналита путем отщепления арилоксидного аниона от концевого фосфазенильного атома фосфора. Это согласуется с приведенными в литературе данными автора о повышенной активности $(RO)_3P{=}N–$ одного из арилоксидных радикалов, который может быть удален при обработке кислотой.

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 $\equiv P^{\bullet}–$ в литературе не описаны.

Научная новизна диссертации состоит:

- в получении широкого ряда новых органосилсесквиоксановых и линейных фосфазеновых олигомеров и установлении закономерностей в цепочке причинно-следственных связей «тип мономера → условия синтеза → олигомер → полимерная композиция → свойства композита»;
- в определении оптимальных условий гидролитической и ацидогидролитической гомо- и сополиконденсации органотриалкоксисиланов, содержащих в органических радикалах

функциональные аминные, метакриловые и другие функциональные группы;

- в разработке однореакторного метода синтеза линейных олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи живой катионной полимеризацией N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина;
- в выявлении побочных реакций, протекающих как в условиях синтеза соответствующих олигомеров, так и, что немаловажно, наблюдаемых при их исследовании физико-химическими методами (MALDI-TOF-масс-спектрометрия).

Практическая значимость. Синтезированные в рамках рецензируемой диссертационной работы олигомерные силсесквиоксаны, фосфазены и силоксанфосфазены испытаны, прежде всего, в направлении модификации существующих и новых полимерных стоматологических композиционных материалов. Приведенные в работе результаты, полученные в рамках творческого сотрудничества с АО «ОЭЗ «ВладМиВа» (г. Белгород), где уже осуществляется выпуск ранее разработанных совместно с кафедрой пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева пломбировочных композиционных материалов, могут существенно расширить линейку таких материалов с улучшенными характеристиками, в частности, с адгезионными.

Особый практический интерес представляют полисилоксанфосфазены как потенциальные носители лекарственных веществ и мембран для разделения газов и жидкостей.

Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.

Кроме отмеченных выше **замечаний** по рецензируемой диссертации **можно сделать еще несколько**.

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.

Результаты рецензируемой диссертации существенно расширяют существующие представления в химии олигомерных и полимерных силоксанов и фосфазенов и уже используются в учебных курсах кафедры пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева «Химия и технология элементоорганических полимеров», «Современные методы исследования полимеров», а также в лабораторных практикумах, курсовых и дипломных работах студентов. Синтезированные олигомеры уже нашли применение в производстве композиционных полимерных материалов стоматологического назначения с улучшенными физико-химическими и механическими характеристиками.

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
Главный научный сотрудник лаборатории твердофазных химических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, доктор химических наук, профессор



Зеленецкий Александр Николаевич

02 июля 2026 г.

Подпись доктора химических наук, профессора Зеленецкого Александра Николаевича заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,



Е.В. Гетманова



Индекс, почтовый адрес места работы:
117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70
Рабочий e-mail: anzel@ispm.ru,
рабочий телефон: +7 (495) 332-58-45