**ОТЗЫВ**

**официального оппонента, доктора химических наук, профессора Серенко Ольги Анатольевны,**

**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 работы.** Все возрастающие потребности народного хозяйства в полимерных материалах с улучшенными потребительскими свойствами предопределяют необходимость дальнейшего совершенствования химии и технологии получения исходных компонентов. Среди последних особый интерес представляют кремний и фосфорсодержащие олигомеры и полимеры, в частности полисилоксаны и полифосфазены, производство которых осуществляется в нашей стране с 50–60-х годов прошлого столетия. Представленная в рецензируемой диссертации задача по разработке методов синтеза новых функционализированных олигосилсесквиоксанов, олигофосфазенов и силоксанфосфазенов является несомненно актуальной так как направлена на расширение синтетических возможностей указанных классов соединений и расширение областей применения.

Диссертационная работа представлена на 318 страницах, включает 84 рисунка, 43 таблицы и содержит введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, список сокращений и условных обозначений, список цитируемых литературных источников, содержащий 245 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимости.

**Первая глава** - литературный обзор, в котором проанализировано современное состояние исследований в области синтеза лестничных и

клеткоподобных олигосилсесквиоксанов, линейных фосфоразотистых соединений, гибридных олигомерных и полимерных силоксанфосфазенов.

Во **второй главе** представлены экспериментальные результаты. Глава содержит 7 разделов, каждый из которых включает несколько подразделов. Автор проводит анализ продуктов следующих реакций в зависимости от условий их проведения:

- гидролитическая поликонденсация органотриалкоксисиланов с различными функциональными группами в органических радикалах;
- ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов.

Также в главе описаны результаты синтеза функционализированных олигофосфазенов, олиго- и полисилоксанфосфазенов.

В этой же главе приведены характеристики полимерных композиционных материалов на основе синтезированных олигомеров и выявлены некоторые направления их использования.

**В заключении** обобщены основные результаты и представлены выводы по работе. Они содержательны, имеют как научную, так и практическую значимость. Приведенные результаты и выводы диссертации свидетельствуют о достижении поставленной цели и решении сформулированных задач исследования.

В **третьей главе** приведены методики синтеза и исследования полученных элементоорганических мономеров, олигомеров и полимеров, а также методики получения материалов на их основе.

Достоверность и обоснованность полученных результатов диссертационной работы не вызывает сомнений, так как исследования проведены с применением комплекса современной техники научного эксперимента. Результаты полученных исследований не противоречат основным положениям физико-химии полимеров.

Диссертационная работа прошла необходимую апробацию: опубликовано 20 научных работ, в том числе 15 статей в изданиях,

индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus; 14 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Научная новизна** проведенных исследований состоит в установлении закономерностей реакций гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации функционализированных органотриалкоксисиланов, равновесной поликонденсации и живой катионной полимеризации трихлорфосфазеновых мономеров и реакций присоединения гидридсиланов и гидридсилоксанов к аллильным фосфазеновым олигомерам, а также в синтезе новых силсесквиоксановых и силсесквиоксан-силоксановых олигомеров, линейных фосфазеновых и силоксанфосфазеновых олигомеров.

**Основными результатами работы являются:**

- Разработанные методы синтеза новых органосилсесквиоксановых и линейных фосфазеновых олигомеров.
- Установленные оптимальные условия гидролитической и ацидогидролитической гомо- и сополиконденсации органотриалкоксисиланов с аминными, метакриловыми и фосфазеновыми группами в органических заместителях. Показано, что завершенность поликонденсации и состав образующихся олигосилсесквиоксанов определяются природой указанных заместителей.
- Выявленные побочные реакции метакриловых групп с аминными, частичного гидролиза сложноэфирных групп и образования цвиттер-ионных структур в ходе гидролитической сополиконденсации соответствующих триалкоксисиланов.
- Разработанные методы синтеза линейных олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи живой катионной полимеризацией N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина при нормальной температуре или равновесной поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила при температуре 250°С. Предложены наиболее вероятные механизмы этих реакций, включающих образование переходных четырех-центровых состояний.

- Уравнение, связывающее мольное соотношение образующегося на промежуточной стадии реакции гексаметилдисилазана с $PCl_5$ мономера N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и $PCl_5$, которое позволяет прогнозировать молекулярную массу получаемых олиго- или полидихлорфосфазенов.

- Реакцией аллилсодержащих олигофосфазенов с гидрид- и α,ω-дигидридсилоксанами синтезированы и охарактеризованы полисилоксанфосфазены, способные к образованию трехмерных структур с регулируемой частотой сетки и размерами межузловых участков цепей.

- В условиях реакции гидросилилирования аллильных групп органического дифосфониламина в присутствии катализатора Карстедта обнаружена реакция силилирования NH-группы триэтоксисиланом с образованием связи кремний–азот.

**Теоретическую значимость** проведенных исследований составляют выявленные закономерности реакций образования олигосилсесквиоксанов, линейных олигофосфазенов и полисилоксанфосфазенов, которые, как векторы развития, открывают новые возможности для синтеза подобных соединений. Предложены наиболее вероятные механизмы роста полимерной цепи в процессах живой катионной полимеризации N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и термической поликонденсации трихлорфосфазодихлорфосфонила, включающих образование переходных четырех-центровых состояний.

**Практическая значимость** проведенных исследований и результатов заключается в том, что синтезированные олигомеры апробированы в качестве модификаторов и компонентов связующих для полимерных композиционных материалов стоматологического назначения. Испытания были проведены АО «ОЭЗ «ВладМиВа» (г. Белгород) и показали улучшение физико-химических (адгезия к тканям зуба и металлам, водостойкость, коэффициент термического расширения) и механических характеристик разработанных материалов.

Материал, представленный в автореферате, и опубликованные диссертантом научные публикации в полном объёме отражают основные положения диссертационной работы, соответствуют ее содержанию и задачам исследования, раскрывают положения научной новизны и практической значимости. Автореферат изложен в объеме, достаточном для понимания существа проведенных исследований, и оформлен в соответствии с предъявляемыми требованиями.

По диссертационной работе имеются ряд **замечаний и вопросов**, в частности:

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 ($350^0$C) демонстрирует только СФ3. Для остальных силоксанциклотрифосфазенов наблюдается монотонное снижение массы образца уже после $100^0$C.» 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».

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-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
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

26 августа 2026 г.

Серенко Ольга Анатольевна

Подпись доктора химических наук, профессора Серенко Ольги Анатольевны заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Гулакова Е. Н.

Индекс, почтовый адрес места работы:
119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Рабочий e-mail: o_serenko@ineos.ac.ru,
рабочий телефон: +7 (499) 783-32-71