О Т З Ы В

на автореферат диссертации Бредова Николая Сергеевича
«Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Н. С. Бредова посвящена разработке методов синтеза, установлению строения и поиску направлений практического применения функционализированных олигомерных кремний- и фосфорорганических соединений. Выбранная тема является актуальной для химии высокомолекулярных соединений, поскольку управляемое сочетание жестких силсесквиоксановых или фосфазеновых фрагментов с реакционноспособными органическими группами позволяет направленно изменять структуру сетчатых полимеров и комплекс их эксплуатационных характеристик. Особое значение имеют технологически доступные методы получения таких олигомеров, возможность регулирования их функциональности, растворимости и склонности к гелеобразованию.

Цель работы сформулирована как разработка методов синтеза функционализированных олигосилсесквиоксанов, линейных олигофосфазенов и полисилоксанфосфазенов, установление их состава и строения, а также определение перспективных направлений использования. Для ее достижения автором решен широкий круг взаимосвязанных задач: исследованы гидролитическая и ацидогидролитическая гомо- и сополиконденсация органотриалкоксисиланов; предложены подходы к получению линейных олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи; изучены реакции функционализации фосфазеновых олигомеров и синтез гибридных силоксанфосфазенов.

К числу наиболее значимых результатов следует отнести установление влияния природы функционального органического заместителя и фазового состояния реакционной среды на глубину гидролиза и поликонденсации триалкоксисиланов. Получены плавкие и растворимые олигоорганосилсесквиоксаны, содержащие линейные двухтяжевые и клеткоподобные фрагменты, а также остаточные силанольные группы. Для систем, одновременно содержащих аминные и метакриловые группы, выявлены побочные реакции аза-присоединения по Михаэлю, гидролиза сложноэфирных связей и образования цвиттер-ионных структур. Эти результаты имеют самостоятельное значение, поскольку показывают

ограничения прямой сополиконденсации функциональных силанов и позволяют обоснованно выбирать условия синтеза.

Заслуживает внимания разработанный автором ацидогидролитический подход к получению метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов и смешанных силсесквиоксан-силоксановых структур. Показана возможность регулирования соотношения жестких и гибких участков путем изменения состава исходной смеси. Совместное применение методов ^{29}Si ЯМР и MALDI-TOF масс-спектрометрии позволило предложить состав и строение широкого набора циклических, лестничных, клеткоподобных и смешанных фрагментов.

Существенную часть работы составляют исследования в области линейных фосфазенов. Предложен однореакторный способ получения олиго- и полидихлорфосфазенов из пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана, а также выведена зависимость, связывающая количество инициатора со степенью полимеризации. Рассмотрен вероятный механизм живой катионной полимеризации через четырехцентровое переходное состояние. Альтернативный подход основан на равновесной поликонденсации трихлорфосфазодихлорфосфонила при повышенной температуре. Последующая замена атомов хлора позволила получить функционализированные органоксифосфазены с метакриловыми, аллильными и эпоксидными группами.

В работе также развиты методы синтеза силоксанфосфазенов гидросилилированием аллилсодержащих фосфазеновых соединений. Подбор соотношения моно- и дигидридсилоксанов дает возможность переходить от сетчатых продуктов к растворимым разветвленным макромолекулам и изменять длину подвижных силоксановых участков. Полученные результаты расширяют представления о формировании гибридных элементоорганических олигомеров и способах управления их архитектурой.

Достоверность основных выводов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов: ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si и ^{31}P ЯМР-спектроскопии, включая твердотельную ^{29}Si ЯМР, MALDI-TOF масс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии, элементного и функционального анализа, ДСК и ТГА. Свойства композиционных материалов оценивались с применением стандартизованных методик. Представленный в автореферате объем экспериментальных данных в целом соответствует поставленным задачам и позволяет проследить логику перехода от условий синтеза к составу олигомеров и далее к свойствам материалов.

Практическая значимость работы связана с использованием синтезированных соединений в качестве модификаторов и компонентов связующих. Показана возможность регулирования молекулярно-массовых

характеристик полиметилметакрилата, повышения отдельных характеристик стоматологических композиций и получения аминсодержащих компонентов для эпоксидных систем. Разработанные подходы могут быть полезны при создании термостойких, адгезионных и функциональных полимерных материалов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций не вызывает сомнения. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в рецензируемых изданиях, в том числе индексируемых в международных базах данных, защищены патентами Российской Федерации и представлены на научных конференциях. Это свидетельствует о достаточной апробации работы и доступности ее основных положений для профессионального обсуждения.

В целом изложенный в автореферате материал показывает, что по своему содержанию и объему настоящая работа соответствует требованиям ВАК Минобрнауки России (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Бредов Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Профессор кафедры технологии синтетического каучука
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»
Доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные
соединения), профессор

Давлетбаева Ильсия Муллаяновна 24 августа 2026 г.

420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К.Маркса, 68
davletbaeva09@mail.ru, тел.: +7 927 416 42 30

Подпись Давлетбаевой И.М.
удостоверяю.
Начальник управления
организационного
и кадрового развития
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.Ш. Харисов
» 08 2026 г.