# ОТЗЫВ

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 актуальной проблеме современной химии высокомолекулярных соединений – разработке методов синтеза и установлению закономерностей строения функционализированных элементоорганических олигомеров, сочетающих в своей структуре кремний- и фосфорсодержащие фрагменты. Актуальность темы не вызывает сомнений, поскольку создание гибридных органо-неорганических материалов с регулируемыми свойствами является одним из приоритетных направлений развития полимерного материаловедения. Олигомерные силсесквиоксаны (ОССО) и фосфазены (ОФ) обладают уникальным комплексом свойств: термостойкостью, огнестойкостью, радиопрозрачностью и биосовместимостью, что делает их перспективными для применения в самых разных отраслях – от микроэлектроники до биомедицины. Однако, как справедливо отмечает автор, существующие методы синтеза зачастую не позволяют целенаправленно регулировать состав и строение таких олигомеров, особенно при введении в их состав реакционноспособных функциональных групп. В связи с этим, работа, направленная на выявление оптимальных условий поликонденсации, исключающих гелеобразование и побочные реакции, а также на синтез новых линейных фосфазенов и гибридных силоксанфосфазенов, представляет собой значительный научный и практический интерес.

Научная новизна диссертационного исследования Н.С. Бредова заключается в получении целого ряда принципиально новых результатов. Автором впервые детально исследованы закономерности гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации органотриалкоксисиланов, содержащих аминные, метакриловые и фосфазеновые группы. Важным достижением является установление факта протекания побочных реакций (реакции Михаэля, гидролиза сложноэфирных связей) при гидролитической сополиконденсации и разработка метода ацидогидролитической поликонденсации, позволяющего получать олигомеры с высоким выходом и контролируемым составом без побочных процессов. Особого внимания заслуживает предложенный автором метод синтеза линейных олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи, основанный на «живой» катионной полимеризации N-триметилсилилтрихлорфосфоран-имина.

Выведенное уравнение связи мольного соотношения реагентов и молекулярной массы продукта имеет не только теоретическое, но и важное прикладное значение. Кроме того, в работе впервые синтезированы и охарактеризованы полисилоксанфосфазены, способные к образованию трехмерных сетчатых структур, а также обнаружена необычная реакция силилирования NH-группы, протекающая в условиях гидросилилирования.

Теоретическая и практическая значимость работы несомненна. Полученные автором данные о закономерностях реакций образования ОССО, линейных ОФ и силоксанфосфазенов вносят существенный вклад в фундаментальные представления о химии кремний- и фосфорорганических полимеров. С практической точки зрения, разработанные методы синтеза открывают путь к получению материалов с улучшенными характеристиками. Автором убедительно показано, что синтезированные олигомеры могут успешно использоваться в качестве модификаторов и компонентов связующих для полимерных композиционных материалов. Особый интерес вызывают результаты по применению метакрилатсодержащих ОССО и линейных олигоарилоксифосфазенов в составе стоматологических композиций, где они позволяют значительно повысить физико-механические характеристики, адгезию к тканям зуба и металлам, а также улучшить параметры светочувствительности. Кроме того, синтезированные фосфазенсодержащие олигомеры перспективны в качестве экстрагентов редких и рассеянных элементов, а также материалов биомедицинского назначения.

Структура и содержание автореферата соответствуют требованиям, предъявляемым к работам такого уровня. Автореферат логично построен, материал изложен последовательно и аргументированно. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, так как они базируются на использовании широкого комплекса современных физико-химических методов анализа, включая ЯМР-спектроскопию (1H, 13C, 29Si, 31P, в том числе твердотельную), ИК-спектроскопию, MALDI-TOF масс-спектрометрию, ГПХ, ДСК и ТГА. Полученные экспериментальные данные тщательно проанализированы и согласуются с известными литературными данными. Выводы и положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы и отражают суть проведенного исследования. Список публикаций по теме диссертации (20 научных работ, в том числе 15 статей в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus, и 4 патента РФ) свидетельствует о высокой степени апробации и признания результатов работы научным сообществом.

В качестве замечаний и вопросов по тексту автореферата можно отметить следующее:

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?

Указанные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки работы.

В целом, диссертационная работа Н.С. Бредова «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов» является завершенным, самостоятельным научным исследованием, выполненным на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, теоретической и практической значимости полученных результатов работа полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор, Бредов Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Зав. лабораторией конструкционных материалов и сплавов
Центра НТИ «Цифровое материаловедение:
новые материалы и вещества», профессор кафедры СМ13,
доктор химических наук
105005, г.Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
storozhukip@bmstu.ru Тел. +7-916-566-01-89

Сторожук И.П.

«15» сентября 2026 г.

« ВЕРНО »
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА
КИНЯПИНА А.Н.
ОТДЕЛ ПООРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ
ЕДИНОЙ ПРИЕМНОЙ УКСИА
МГТУ ИМЕНИ Н.Э.БАУМАНА