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

Кремний- и фосфорсодержащие олигомеры и полимеры представляют значительный интерес для современной химии высокомолекулярных соединений и материаловедения благодаря возможности сочетать в одной структуре высокую термо- и огнестойкость, диэлектрические характеристики, радиопрозрачность, биоинертность и широкие возможности функционализации. Особое место среди таких систем занимают органосилсесквиоксаны, линейные фосфазены и гибридные силоксанфосфазены, свойства которых могут направленно изменяться за счет природы и количества функциональных групп, соотношения жестких и гибких структурных фрагментов, а также длины и архитектуры олигомерной цепи. Вместе с тем закономерности регулирования состава и строения функционализированных олигосилсесквиоксанов, методы контролируемого получения линейных функциональных олигофосфазенов и подходы к синтезу гибридных силоксанфосфазенов остаются разработанными далеко не полностью. В связи с этим, тема диссертационной работы Н.С. Бредова является актуальной как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Диссертационная работа носит комплексный характер и объединяет несколько взаимосвязанных направлений: разработку условий гидролитической и ацидогидролитической гомо- и сополиконденсации функционализированных органотриалкоксисиланов; получение линейных олигофосфазенов с регулируемой длиной цепи; синтез олиго- и полисилоксанфосфазенов реакциями гидросилилирования. Существенным достоинством работы является последовательное рассмотрение цепочки «условия синтеза - состав и строение - свойства - возможное применение», что позволяет не ограничиваться получением новых соединений, а установить закономерности формирования их структуры и определить направления практического использования.

Научная новизна диссертации представляется значительной. Разработаны методы синтеза серии новых органосилсесквиоксановых и линейных фосфазеновых олигомеров. Установлены условия гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации функциональных органотриалкоксисиланов и показано влияние природы заместителей на завершенность поликонденсации и состав образующихся продуктов. Важным результатом является выявление побочных превращений при совместной поликонденсации амин- и метакрилатсодержащих силанов, включая реакции типа Михаэля, частичный гидролиз

сложноэфирных групп и образование цвиттер-ионных структур. Для линейных фосфазенов разработаны подходы к получению олигодихлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи живой катионной полимеризацией и равновесной поликонденсацией; показана возможность управления молекулярной массой количеством инициатора PCl_5. Отдельного внимания заслуживает получение силоксанфосфазенов гидросилилированием аллилсодержащих фосфазенов гидрид- и α,ω-дигидридсилоксанами, позволяющее формировать структуры с регулируемой частотой сетки и длиной межузловых участков.

Работа имеет выраженную практическую направленность. Синтезированные соединения исследованы в качестве модификаторов и компонентов связующих полимерных композиционных материалов. Введение 5-6 масс.% силсесквиоксан-силоксановых блок-сополимеров более чем на 50% повышает физико-механические характеристики фотохимически отвержденных стоматологических композитов, а использование ряда фосфазенсодержащих модификаторов позволяет многократно повысить адгезионные и механические показатели композиций. Достоверность выводов обеспечена применением комплекса современных методов исследования, включая ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si и ^{31}P ЯМР-спектроскопию, ИК-спектроскопию, MALDI-TOF масс-спектрометрию, ГПХ, ДСК, ТГА и элементный анализ, а также стандартизированные методы оценки механических характеристик. Основные результаты работы опубликованы в 15 статьях в изданиях, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus; получено 4 патента РФ.

Автореферат написан содержательно, дает представление о масштабе выполненных исследований и основных результатах диссертационной работы. По его содержанию имеются отдельные вопросы и замечания, которые не снижают общей высокой оценки работы:

1. В работе использован широкий набор функциональных заместителей - аминных, метакрилатных, эпоксидных, аллильных, эвгенольных и фосфазеновых. Хотелось бы уточнить, в какой степени их выбор определялся заранее заданным комплексом свойств конечных материалов и можно ли на основании полученных результатов сформулировать общие принципы взаимосвязи «природа функционального заместителя - строение олигомера - свойства и область применения»?

2. В схемах 16 и 19 катализатор реакций гидросилилирования обозначен в общем виде как «Pt-кат.». Какой именно платиновый катализатор использовали в этих сериях экспериментов и оценивалось ли влияние природы или концентрации катализатора на направление гидросилилирования и характеристики образующихся продуктов?

Диссертационная работа Н.С. Бредова «Синтез, строение, свойства и применение новых олигомерных силсесквиоксанов, фосфазенов и силоксанфосфазенов» является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне. По актуальности, объему проведенных исследований, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов она 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-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, и соответствует паспорту специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения. Автор работы, Бредов Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Советник директора ИНХС РАН, доктор химических наук, доцент, член-корреспондент РАН
(специальность 02.00.06 (1.4.7) Высокомолекулярные соединения)

М.В. Бермешев

E-mail: bmv@ips.ac.ru, тел.: +7(495) 647-59-27.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Адрес: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 29
E-mail: director@ips.ac.ru; тел.: 8 (495) 955-42-01. Сайт организации: http://www.ips.ac.ru/

Подпись доктора химических наук, доцента, члена-корреспондента РАН, советника директора ИНХС РАН Максима Владимировича Бермешева заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, д.х.н., доцент

Ю.В. Костина

«08» сентября 2026 г.