

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Темникова Максима Николаевича на тему:

«БЕСХЛОРНЫЙ ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ОРГАНОАЛКОКСИСИЛАНОВ»,

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по

специальности:

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Развитие бесхлорных технологий синтеза кремнийорганических соединений представляет одну из актуальнейших задач современной элементоорганической химии. Существующие промышленные технологии, основанные на прямом синтезе органохлорсиланов (второе поколение), несмотря на свою эффективность, имеют ряд серьёзных недостатков, связанных с образованием токсичных отходов, высокой опасностью процессов и значительными энергозатратами на разделение продуктов. В этом контексте разработка альтернативных подходов к получению кремнийорганических мономеров, основанных на использовании органоалкоксисиланов вместо хлорсиланов, представляется крайне важной как с научной, так и с практической точки зрения. С учётом всего вышеуказанного тему диссертации, представленную к защите Темниковым М.Н., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Темникова М.Н. написана по традиционному плану, она изложена на 303 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Диссертация включает 38 таблиц, 110 рисунков и 32 схемы. Список литературы содержит 280 наименований.

Во *введении* автор убедительно и всесторонне обосновывает актуальность выбранной темы исследования, демонстрируя глубокое понимание современного состояния кремнийорганической химии и промышленности силиконов. Особенно следует отметить качественный анализ эволюции технологических укладов производства силиконов, где автор последовательно рассматривает переход от первого поколения (магнийорганический синтез) ко второму (прямой синтез органохлорсиланов по Рохову) и необходимость создания третьего поколения – бесхлорных технологий. Диссертант убедительно показывает, что существующие технологии второго поколения, несмотря на их промышленную эффективность, достигли пределов своего развития и имеют

принципиальные ограничения, связанные с так называемым «хлорным циклом». Автор детально анализирует экологические, экономические и технологические проблемы современного производства силиконов: высокую токсичность промежуточных продуктов, сложность и энергоёмкость процессов разделения метилхлорсиланов, необходимость сложной инфраструктуры для обеспечения безопасности производства. Особенно важно, что автор рассматривает проблему в контексте российских реалий, отмечая утрату отечественных производств после распада СССР и нецелесообразность восстановления устаревших технологий второго поколения. Цель работы сформулирована чётко и конкретно – создание научных и практических основ для разработки эффективного метода прямого синтеза органоалкоксисиланов, отвечающих современным экологическим и экономическим требованиям. Поставленные задачи логично вытекают из цели исследования и охватывают все ключевые аспекты проблемы: от фундаментальных вопросов активации контактной массы до практических аспектов оптимизации процесса.

В *литературном обзоре* представлен исключительно качественный и систематичный анализ современных представлений о технологических поколениях производства силиконов. Автор демонстрирует глубокое знание предмета, последовательно рассматривая историческое развитие методов синтеза кремнийорганических соединений от первых работ Киппинга до современных промышленных технологий. Особую ценность представляет концепция технологических поколений, где каждое поколение характеризуется определённой совокупностью базовых технологий, определяющих объём производства и доступность силиконовой продукции. Детальный анализ второго поколения включает не только описание химизма процесса Рохова, но и критическое рассмотрение его ограничений: проблем разделения продуктов с близкими температурами кипения, необходимости сложной инфраструктуры, экологических рисков. Автор убедительно показывает, что технология второго поколения практически исчерпала свой потенциал развития, даже увеличение единичных мощностей не может устранить её принципиальные недостатки. Анализ состояния работ по развитию третьего поколения показывает, что до настоящего времени исследователи в основном сосредотачивались на синтезе три- и тетраалкоксисиланов, которым для превращения в кремнийорганические производные, содержащие связи Si-C, требуется дополнительная химическая модификация. Автор справедливо отмечает, что ключевым элементом технологии третьего поколения должен стать именно прямой синтез органоалкоксисиланов. Рассмотрение перспектив четвёртого поколения, основанного на прямом получении алкоксисиланов из SiO_2 , хотя и носит предварительный характер,

демонстрирует широту научного кругозора автора и понимание долгосрочных тенденций развития области.

В *обсуждении результатов* автор представляет исключительно детальное и методичное описание собственных исследований, демонстрируя комплексный системный подход к решению сложной научно-технической проблемы бесхлорного синтеза органоалкоксисиланов. Изложение построено логично и последовательно: от сравнительного исследования различных методов проведения прямого синтеза три- и тетраалкоксисиланов к разработке принципиально новых подходов активации процесса и, наконец, к созданию революционного метода получения органоалкоксисиланов. Особенно следует отметить качество экспериментального материала – все выводы подкреплены обширными экспериментальными данными, полученными с использованием современного комплекса физико-химических методов анализа. Автор демонстрирует глубокое понимание механизмов протекающих процессов, что позволяет ему не только описывать наблюдаемые явления, но и предлагать их теоретическое обоснование. Раздел, посвящённый механохимическому подходу, представляет особую ценность, поскольку автор впервые систематически исследует применение механоактивации в процессах прямого синтеза кремнийорганических соединений. Разработка механохимического реактора высокого давления и исследование закономерностей его работы представляют не только академический интерес, но и имеют очевидную практическую значимость. Венцом работы является разработка метода получения метилметоксисиланов из кремния и диметилового эфира – результат, который автор справедливо характеризует как не имеющий мировых аналогов и представляющий ключевой элемент технологий третьего поколения производства силиконов.

Отличительной особенностью представленной диссертации является разработка нового механохимического подхода к прямому синтезу органоалкоксисиланов, позволяющего впервые получать метилметоксисиланы из кремния и диметилового эфира. Основные научные достижения диссертационной работы сводятся к следующему:

- Впервые разработан и реализован прямой синтез диметилдиметоксисилана из металлического кремния и диметилового эфира с использованием механохимического подхода.
- Проведено систематическое сравнение газофазного и жидкофазного методов прямого синтеза алкоксисиланов, выявлены преимущества газофазного варианта.
- Исследовано влияние различных способов активации контактной массы: добавления органогалогенидов, УФ-облучения, высокого давления и механоактивации.

- Разработан механохимический реактор высокого давления, позволяющий проводить синтез без предварительной подготовки контактной массы.
- Установлены закономерности влияния промотирующих добавок (Zn, Sn, Pb) на процесс прямого синтеза при использовании различных медных катализаторов.
- Показана возможность получения органоалкоксисиланов из кремния и диметилкарбоната с высокой селективностью по диметилдиметоксисилану.
- Исследована реакционная способность различных органических прекурсоров в процессе прямого синтеза.

С практической точки зрения полученные результаты имеют исключительную важность для развития отечественной кремнийорганической промышленности и создания технологий третьего поколения производства силиконов.

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала, написана хорошим научным языком и читается с интересом.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации присутствуют терминологические несоответствия, касающиеся понятия «хлорный цикл». На странице 8 автореферата автор утверждает, что выделяющийся в реакции HCl используют для синтеза исходного метилхлорида, представляя это как преимущество безотходного производства. Однако на странице 9 тот же цикл называется «главным недостатком процесса». Это логическое противоречие создаёт путаницу в понимании сущности процесса. В диссертации также отсутствует чёткое определение термина «хлорный цикл» как основного недостатка технологий второго поколения. Автор заявляет о «бесхлорности» процесса, но процесс использует CuCl в количестве до 20% масс., что, как представляется оппоненту, противоречит заявленной экологичности.
2. В таблице 1 на странице 13 автореферата диссертации для опытов №6 и №7 с использованием высокого давления указана конверсия кремния 51% и 57% соответственно при селективности по HSi(OR)_3 равной 0%. Возможна ли такая ситуация, поскольку при отсутствии образования триалкоксисилана конверсия кремния не может быть столь высокой?

Во всех таблицах с экспериментальными данными отсутствуют погрешности измерений, не указано количество повторных экспериментов. Это делает невозможной оценку воспроизводимости экспериментов.

Схема механизма на рисунке 15 (страницы 26-27 автореферата) упрощена (что хорошо для понимания), но при этом не идеально объясняет ключевую роль

механоактивации в процессе. Отсутствует простое обоснование роли Cu_3Si как активной фазы и влияния механического воздействия на каталитическую активность. Холостые опыты не учитывают всех факторов, таких как адсорбция и десорбция реагентов на поверхности контактной массы, что не позволяет оценить влияние различных факторов на процесс.

3. Не рассмотрены проблемы масштабирования механохимического процесса, отсутствует энергетический анализ процесса. Отсутствие экономического анализа затрудняет оценку практической применимости предложенного подхода в промышленных условиях.
4. В разделе 4.1 на странице 41 автореферата указано, что контактная масса быстро окисляется и теряет активность при контакте с воздухом, что создаёт серьёзные проблемы для воспроизводимости и промышленного применения. Это противоречие в описании активности контактной массы требует дополнительного изучения и разработки способов стабилизации.

Дополнительные вопросы:

- При исследовании влияния температуры наблюдается снижение конверсии кремния при повышении температуры с 250°C до 290°C . Как автор объясняет этот результат?
- Какие структурные факторы определяют активность органических прекурсоров в данном процессе?
- Какие технические ограничения могут возникнуть при переходе от лабораторного реактора объёмом 20 мл к промышленным масштабам?

Указанные замечания требуют дополнительного рассмотрения. Тем не менее, основные результаты исследования базируются на обширном экспериментальном материале и представляют значительный научный интерес.

Особого внимания заслуживает публикационная активность автора диссертации. Материалы диссертации отражены в 10 статьях в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах. Среди наиболее значимых публикаций следует выделить статьи в высокорейтинговых международных изданиях: две работы в журнале *Green Chemistry* (2018, 2024) – ведущем издании в области «зелёной химии», где представлены ключевые результаты по механохимическому синтезу алкоксисиланов и революционному получению метилметоксисиланов из диметилового эфира; статью в *Reaction Chemistry & Engineering*

(2022), посвящённую прямому синтезу тетраалкоксисиланов в реакторе высокого давления; работу в *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2024), детально раскрывающую влияние промотирующих добавок на процесс синтеза. Фундаментальную значимость имеет обзорная статья в журнале «Успехи химии» (2023), систематизирующая современное состояние проблемы прямого синтеза алкоксисиланов. Также следует отметить участие автора в подготовке крупной обзорной работы по перспективам элементоорганической химии в том же журнале (2018).

Исключительно высокую практическую значимость исследований подтверждает впечатляющее количество полученных патентов РФ – 6 охранных документов, что в современных условиях, когда к научной деятельности предъявляются особые требования по практическому применению результатов исследований, производит крайне благоприятное впечатление. Патенты охватывают как способы получения алкоксисиланов (№ 2628299, № 2801799), так и конструкции реакторов различного типа (№ 2671732, № 2752507, № 2783103, № 2775089), что свидетельствует о комплексном подходе к решению научно-технической проблемы и готовности результатов к промышленному внедрению. Такое количество патентов в области высокотехнологичных процессов демонстрирует не только научную новизну, но и значительный инновационный потенциал проведённых исследований.

Дополнительно стоит отметить участие автора в подготовке тематической монографии «Бесхлорная химия силиконов – дорога в будущее» (2018), что подчёркивает его роль в формировании нового научного направления.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение крупной научно-технической проблемы, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработан и теоретически обоснован новый бесхлорный метод прямого синтеза органоалкоксисиланов – ключевых мономеров для производства силиконов третьего поколения.

Выполненное М.Н. Темниковым исследование соответствует паспорту специальности 1.4.8. – *химия элементоорганических соединений* по следующим пунктам: п.2 – Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; п.3 – Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; п.8 – Создание технологий синтеза элементоорганических соединений.

Считаю, что диссертация М.Н. Темникова «Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским

диссертациям, установленным пп. 9–14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Темников Максим Николаевич заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.8. – *Химия элементоорганических соединений*.

Официальный оппонент, профессор кафедры физической органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), профессор, академик РАН

 Кукушкин Вадим Юрьевич

603950 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26, Институт химии СПбГУ,

Кукушкин Вадим Юрьевич,

Тел. 8 (812) 428 4582, e-mail: v.kukushkin@spbu.ru

27 октября 2025 г., Санкт-Петербург



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей