

Отзыв

официального оппонента Сидорова Алексея Анатольевича на диссертационную работу Темникова Максима Николаевича «Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8. «Химия элементоорганических соединений»

Диссертационная работа Темникова М.Н. посвящена исследованию и разработке механохимического подхода к активации кремния для его реакции с крайне инертным диметиловым эфиром. Реализация данного подхода является научной основой инновационной технологии бесхлорного прямого синтеза органоалкоксисиланов, что представляет собой актуальную проблему современной химии элементоорганических соединений и силиконовой индустрии. Силиконы применяются повсеместно, в том числе и в стратегически важных для страны отраслях, поэтому развитие современных, экологичных и эффективных подходов к синтезу кремнийорганических мономеров и, соответственно, продуктов на их основе, является критически важным направлением исследований. Таким образом, **актуальность** темы диссертации Темникова М.Н. не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Темникова М.Н. изложена на 303 страницах и включает следующие разделы: Введение, Литературный обзор, Обсуждение результатов, Выводы, Список литературы, Список публикаций Автора по теме диссертации. Диссертация содержит 38 таблиц, 110 рисунков и 32 схемы, библиография включает 280 наименований.

Во *введении* Автором представлен подробный анализ развития технологий синтеза кремнийорганических мономеров от технологии второго поколения – прямого синтеза органохлорсиланов, к перспективным бесхлорным методам третьего поколения. Всестороннее рассмотрение Диссертантом основных проблем производства органохлорсиланов, таких как наличие высокотоксичных хлорсодержащих отходов, энергозатраты и технологические сложности, которые приводят к высоким экономическим расходам на поддержание такого производства, позволяет в полной мере оценить необходимость перехода к прямому синтезу органоалкоксисиланов. Замена органохлорсиланов органоалкоксисиланами может решить все перечисленные выше проблемы, так как при использовании этих не представляющих экологической угрозы мономеров возможно получение практически всей основной линейки кремнийорганической продуктов без образования токсичных отходов. Сами по себе алкокси- и органоалкоксисиланы также являются уникальным классом мономеров, необходимым для всей кремнийорганической отрасли. Обобщая вышесказанное, можно заключить, что сформулированная Темниковым М.Н. цель представляемой диссертации – создание научных и

практических основ для разработки эффективного метода прямого синтеза органоалкоксисиланов, отвечающих современным экологическим и экономическим требованиям, является обоснованной, актуальной и в полной мере отражает **научную и практическую значимость** исследования.

Литературный обзор диссертации Темникова М.Н. представляет собой подробное рассмотрение всех важнейших аспектов прямого синтеза алкокси- и органоалкоксисиланов. Представленный материал интересен и весьма полезен, а также позволяет понять и оценить всю сложность и многогранность данного процесса. Описание Автором ключевых факторов, оказывающих влияние на характер протекания реакции прямого синтеза, существующих предположений о механизме ее протекания и открывающихся синтетических возможностях этого процесса, говорит о глубоком понимании Диссертантом выбранной тематики.

Основное содержание диссертационной работы приведено в главе *«Обсуждение результатов»*. Автором детально и последовательно рассмотрено решение всех сформулированных задач. Первый раздел посвящен оптимизации процесса прямого синтеза на примере получения три- и тетраалкоксисиланов. Методичное проведение экспериментов позволило выявить достоинства и недостатки газофазного и жидкофазного варианта проведения ПСА, подобрать оптимальную температуру синтеза, при которой увеличивается селективность по целевому алкоксисилану, и, что немаловажно, конверсия кремния, определить оптимальное количество медного катализатора, а также изучить влияние масштабирования на основные характеристики ПСА. На основании полученных экспериментальных данных Автором сделан вывод о том, что газофазный способ проведения ПСА гораздо перспективнее жидкофазного, как с точки зрения интенсивности, так и перспектив технологической модификации, поэтому дальнейшие исследования сфокусированы именно на этом способе проведения ПСА.

Следующий раздел – «Пути активации ПСА» описывает изучение способов активации процесса взаимодействия кремния и спирта. Диссертантом рассмотрены такие подходы, как использование алкилхлоридов, УФ-облучения, повышение давления, механоактивация. Последний пункт является одним из ключевых моментов рассматриваемой диссертации, поскольку развитие метода механохимической активации ПСА привело к созданию уникального механохимического реактора, в котором был осуществлен газофазный вариант ПСА с этанолом, что свидетельствует о высокой активирующей способности механического воздействия на кремний.

Раздел «Развитие механохимического метода прямого синтеза алкоксисиланов» представляет собой особую **фундаментальную и практическую ценность**. С одной стороны,

разработан подход, позволяющий избежать проведения предшествующих прямому синтезу стадий подготовки. С другой стороны, разработка механохимического реактора высокого давления позволила детально исследовать особенности протекания реакции кремния и различных органических прекурсоров, благодаря возможности онлайн регистрации температуры и давления в реакторе. Также этот вариант исполнения реактора позволил исключить влияние гидродинамических факторов и обеспечить возможность мониторинга реакции по давлению в течении всего процесса. Благодаря этому удалось установить важную особенность механохимического подхода к прямому синтезу. Оказалось, что в случае использования механоактивации появляется возможность использования большого количества необходимых промотирующих добавок. Это связано с тем, что постоянное обновление поверхности контактной массы не позволяет протекать локальному накоплению промотирующих добавок (главным образом олова). В связи с этим не происходит отравление активных центров реакции.

Систематически проведенные Диссертантом исследования позволили реализовать процесс получения органоалкоксисиланов, в частности, метилметоксисиланов, из металлического кремния и органических прекурсоров без предварительной подготовки контактной массы, что существенно упрощает процесс по сравнению с традиционными методами. Данный материал представлен в разделе «Прямой синтез органоалкоксисиланов» и описывает важнейшее достижение рассматриваемой диссертации – впервые показана возможность прямого синтеза диметилдиметоксисилана из металлического кремния и диметилового эфира. Для этого вначале был проведен цикл исследований по реакции механоактивированной контактной массы с модельным прекурсором – диметилкарбонатом. Проверен ряд промотирующих добавок и содобавок. Найдено, что цинк и олово играют ключевую роль для получения метилметоксисиланов. Данные опыты далее позволили провести реакцию прямого синтеза уже с диметиловым эфиром, что являлось основной задачей диссертации. Также важно отметить, что в работе показана принципиальная возможность получения алкокси- и органоалкоксисиланов из ряда других органических прекурсоров – диметил- и диэтилкарбоната, диэтилового эфира, анизола, метилтретбутилового эфира.

Заключительный раздел *Обсуждения результатов* посвящен изучению возможности использования механоактивации только для получения контактной массы и последующего проведения ее взаимодействия с органическим прекурсором уже без механоактивации, что отдельно подчеркивает **практическую значимость** диссертации.

Таким образом, рассматриваемая работа содержит значительный объем новых знаний, открывающих перспективы создания более эффективных и экологически безопасных

технологий синтеза кремнийорганических мономеров с ресурсосберегающим потенциалом. Полученные результаты способствуют развитию отечественной силиконовой промышленности, что значительно повысит ее конкурентоспособность на мировом рынке. Практическая реализация предложенных методов может существенно снизить токсичность производственной среды и экономическую часть технологических процессов.

Отдельно хотелось бы отметить качество методологии диссертационного исследования. Методы анализа, применённые в диссертации, соответствуют современным стандартам. Автором в полной мере использованы методы ЯМР спектроскопии (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, газовой и гель-проникающей хроматографии для установления состава и структуры продуктов реакции прямого синтеза. Контактные массы до и после ПСА анализировались методами РФА, СЭМ-ЭДС, РФЭС. Экспериментальная база представлена тщательно проработанными многоступенчатыми экспериментами с контролем параметров реакции, что обеспечивает высокую достоверность и воспроизводимость данных.

Раздел «Выводы» логично завершает диссертационную работу. Все выводы хорошо обоснованы и согласуются с разделом «Обсуждение результатов». Также в данном разделе присутствует описание перспектив дальнейшего развития работы.

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, опубликованы в ряде российских и международных журналов, в том числе в высокорейтинговых изданиях квартиля Q1, из чего следует, что полученные результаты признаны международным научным сообществом. Также хотелось бы отдельно отметить, что по результатам работы получено 6 патентов РФ, что отражает практическую ценность Диссертации.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В качестве одного из достижений в разделе «Научная новизна» автор указывает введение термина «механохимическая контактная масса». Термин вполне допустим как рабочий. Однако, по-видимому, речь идет об открытии диссертантом такого состояния контактной массы, которое следует называть механохимически активируемой контактной массой и которое «живет» в процессе активации и с какой-то скоростью деградирует при ее прекращении.
2. Мнение диссертанта о том, что в России нет смысла восстанавливать производство, основанное на технологии второго поколения очень спорное. Скорее представляется, что это абсолютно необходимо.
3. Необходимость перехода к более экологичным технологиям бесспорна, но далеко не всегда удастся решить технические и экономические вопросы, которые обычно тесно

связаны. В данном случае очевидно, что узким местом является механохимическая активация. Сложности этого процесса возрастут многократно при масштабировании. Вероятно, следует искать процессов, исключаяющие подвижный (вибрирующий) реактор. С точки зрения возможности масштабирования процесса бесхлорного синтеза органоалкоксисиланов- важным вопросом и одновременно «узким местом» является необходимость механохимической активации. Требуется ли она или требуется только очистка и обновление поверхности кремния? Судя по приведенным автором результатам, очищенная поверхность кремния в составе контактной массы обладает требуемой реакционной способностью, однако для стабильных параметров процесса необходимо обеспечить постоянство ее свойств в течение всего процесса, в частности предотвратить образование силицидов с высоким содержанием меди, что и обеспечивается обновлением поверхности кремния за счет постоянного механического воздействия.

4. Оценивая перспективы дальнейшей разработки темы, автор справедливо замечает, что основные препятствия на пути к промышленному внедрению подходов третьего поколения связаны с использованием механохимической активации и высокого давления. Он говорит, что успех возможен в случае ухода от них. С этим нельзя не согласиться. Однако это означает, что практически надо отказаться от большинства впечатляющих успехов данной работы, которые связаны именно с механохимической активацией. Одну из возможностей решения проблемы механохимической активации автор показывает в случае исследования реакции кремния с диметилкарбонатом при высоком давлении, где в качестве материала мелющих тел был выбран оксид циркония. Очевидно, что никакого натира, как в случае использования латунных шаров, не происходило, обновление поверхности обеспечивали абразивные свойства диоксида циркония. Вероятно, обеспечить обновления поверхности частиц КМ можно созданием пульсационного режима. Но для него потребуется наличие жидкой фазы. Процессы с высококипящими жидкостями Диссертантом тоже исследованы. Другими, более простым способом активации КМ в присутствии жидкой фазы, вероятно, может стать ультразвук.

Все вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую высокую оценку рассматриваемой диссертационной работы. Работа является законченным научным исследованием, обладает несомненной значительной научной новизной, а её результаты обладают большим потенциалом как для практического применения, так и для дальнейших фундаментальных исследований.

Результаты работы могут быть использованы в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.8. «Химия элементоорганических соединений» в пунктах: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений. 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений. 3. Исследование механизмов и стереохимии химических реакций. 8. Создание технологий синтеза элементоорганических соединений.

Таким образом, диссертационная работа Темникова Максима Николаевича «Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов» **соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук, обозначенным в пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а ее автор, Темников Максим Николаевич, **заслуживает** присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент: главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук.

доктор химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия)

Телефон: 8(495)952-07-87

E-mail: sidorov@igic.ras.ru

Сидоров Алексей Анатольевич

«11» ноября 2025 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Почтовый адрес: 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31

Телефон организации: 8(495)952-07-87

Адрес электронной почты организации: info@igic.ras.ru

Подпись руки
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН

