

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»
д.х.н., академик РАН Бухтияров В.И.


«06» ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.
Борескова СО РАН» на диссертацию **Темникова Максима Николаевича**
«Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов», представленную на
соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8.
- Химия элементоорганических соединений

В настоящее время современную суверенную страну невозможно представить независимой от силиконовой продукции, которая является неотъемлемой частью таких стратегически важных отраслей, как оборонная, авиакосмическая, текстильная, строительная, медицинская, машиностроительная. Силиконовые материалы также широко применяются в косметической химии и пищевой промышленности. Мировое производство силиконов основано на так называемых технологиях второго поколения, ключевой стадией которых является получение кремнийорганических мономеров – органохлорсиланов прямым взаимодействием кремния и органогалогенидов. По официальным данным единичная мощность китайских реакторов прямого синтеза, например, метилхлорсиланов достигает 150 тыс. тонн/год, несмотря на значительные экологические и экономические недостатки данного процесса, которые, по-видимому, нивелируются высокой маржинальностью силиконовой продукции и максимальной утилизацией всех побочных продуктов на таких производствах. В то же самое время в России нет собственных производств силиконовых мономеров и восстановление их в формате второго поколения

не имеет смысла, поскольку невозможно восстановить технологии, способные конкурировать по производительности, а также таким характеристиками процесса, как конверсия кремния (95-99%) и селективность по основному продукту – диметилдихлорсилану (95-98%) с существующими производителями силиконов.

Актуальность и научная новизна исследования. Диссертационная работа Темникова Максима Николаевича посвящена изучению разработки технологий получения силиконов третьего поколения – прямому синтезу алкокси- и органоалкоксисиланов, являющихся экологически безопасными и не менее ценными кремнийорганическими аналогами органохлорсиланов, применяемыми в производстве связующих агентов для многих отраслей промышленности, включая производство клеящих веществ и уплотнителей, покрытий, пластмасс, тканей, медицинского оборудования, косметики и др. В связи с этим представленная к защите работа, направленная на решение критически важной задачи современной кремнийорганической химии - на создание научных и практических основ для разработки эффективных методов прямого синтеза алкокси- и органоалкоксисиланов, отвечающих современным экологическим и экономическим требованиям, - **обладает высокой актуальностью, фундаментальной и практической значимостью.** Новизна диссертационного исследования заключается в создании оригинального механохимического подхода к получению органоалкоксисиланов.

Диссертация изложена на 303 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа содержит 38 таблиц, 110 рисунков и 32 схемы. Список литературы включает 280 наименований.

Во введении в полной мере обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы и основные положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре рассмотрены все ключевые аспекты прямого синтеза алкоксисиланов, его механизм и факторы,

определяющие протекание процесса. Раздел **обсуждение результатов** представляет собой детальное описание и обсуждение проведенных исследований по прямому синтезу алкокси- и органоалкоксисиланов из кремния и различных органических прекурсоров. В **экспериментальной части** приведено подробное описание использованных материалов и методов исследования, общих методик проведения реакций прямого синтеза и выделения продуктов, представлены ключевые данные физико-химических методов анализа, а также иллюстративный материал. В заключении сформулированы **выводы**, которые полностью соответствуют поставленным задачам, описаны перспективы дальнейшего развития тематики.

В ходе выполнения диссертационной работы Максимом Николаевичем впервые разработан подход к прямому синтезу диметилдиметоксисилана из металлического кремния и диметилового эфира. Проведено систематическое исследование двух принципиально разных способов проведения прямого синтеза три- и тетраалкоксисилана – газофазного и жидкофазного, выявлены оптимальные температура и содержание медного катализатора. Показан эффект воздействия различных способов активации контактной массы, таких как добавление органогалогенида, воздействие УФ-излучения, высокого давления и механоактивации. Развитие механохимического метода прямого синтеза алкоксисиланов позволило разработать подход, при котором удастся избежать ряд предшествующих прямому синтезу стадий подготовки, разработан высокоэффективный механохимический реактор высокого давления. Кроме того, полученные данные позволили реализовать процесс получения метилметоксисиланов из кремния и диметилкарбоната, установить оптимальные параметры реакции кремния и диметилового эфира, такие как температура, количество и тип медного катализатора, материал мелющих тел. Была также изучена возможность взаимодействия кремния с широким рядом других органических прекурсоров, таких как диэтилкарбонат, метилацетат, этилацетат, диметил- и диэтилоксалат, диэтиловый эфир, дифениловый эфир, метилтретбутиловый эфир и

метилфениловый эфир.

В целом, важным достоинством работы является ее систематичность и накопление значительного массива экспериментальных данных, связанных с прямым синтезом алкоксисиланов. Широкий охват соединений предшественников (различные спирты, простые и сложные эфиры, алкилкарбонаты и др.), катализаторов (CuCl , CuO , Cu , Cu_2O , CuF_2 , CuBr , CuI) и промотирующих добавок (Zn , Sn , Pb), а также применение различных приемов активации контактной массы привели к эффективным, практически важным решениям в синтезе ценных интермедиатов химии силиконов — органоалкоксисиланов.

После прочтения диссертации имеется ряд вопросов и замечаний:

1) Наличие индукционного периода в реакциях кремния с метанолом при повышенных нагрузках SnCl_2 автор объясняет экранированием активных центров в контактной массе при высокой удельной концентрации олова. Хотелось бы понять, какие структуры автор подразумевает в качестве таковых (Cu_3Si ?) и механизм их «экранирования».

Возможна ли другая интерпретация? Например, - восстановление хлорида олова водородом (H_2 выделяется в ходе реакции) до Sn^0 . Металлическое олово лучше восстанавливает медь и способствует ее растворению в кремнии, что согласуется с данными строки №9 в таблице 15. При этом увеличение индукционного периода при избыточных нагрузках SnCl_2 можно объяснить необходимостью предварительного генерирования большего количества водорода.

2) Хотелось бы также понять, как автор представляет себе механизм протекания реакции диметилового эфира с кремнием и как он лично оценивает предложенный ранее механизм близкой реакции метанола с кремнием, представленный в литобзоре (рис. 5, стр. 25).

При анализе и обобщении результатов исследования желательно было сформулировать собственное видение механизма протекающих реакций. Еще

лучше – провести теоретическое моделирование механизма реакции с помощью квантово-химических (DFT) расчетов.

3) Стр. 121 Таблица 6. С чем связано увеличение селективности по триэтоксисилану с 0 до 23% при снижении частоты вибрации с 40 до 25 Гц?

4) С чем связано образование олигомерных продуктов в процессе механохимического синтеза алкокси- и органоалкоксисиланов?

5) Стр. 189 Таблица 22. Почему $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ не использовался в дальнейших экспериментах, хотя результаты, полученные с данным соединением, достаточно хорошие?

6) Стр. 189 Таблица 22. С чем связана дезактивация КМ при добавлении в нее MgCl_2 ?

7) В работе хоть и немного, но встречаются опечатки, неудачные (жаргонные) выражения, необязательные англицизмы, например:

«метиленовые сигналы» в спектрах ЯМР следует называть сигналы метиленовых групп;

«реакция взаимодействия...» – дублирование понятий;

«кремниевых сайтов» - кремниевых центров.

В подписи к рис. 72 путаница в буквенном обозначении кривых.

Приведенные замечания ни в коей мере не умаляют достоинства работы.

Работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования (ГЖХ, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si , ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, ГПХ, РФА, СЭМ-ЭДС, РФЭС) и, несомненно, имеет высокую научную значимость. О высокой квалификации диссертанта свидетельствует содержательный и высококачественный литературный обзор.

Опубликованные работы (10 научных статей в ведущих отечественных (включая обзорную статью в журнале «Успехи химии») и

зарубежных научных журналах (включая 2 статьи в высокорейтинговом журнале «Green Chemistry»), а также одна монография) полностью отражают и передают содержание диссертационной работы. Отдельно стоит отметить наличие шести патентов РФ по теме диссертационного исследования, что дополнительно подтверждает его практическую ценность.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть рекомендованы специалистам, работающим в области химии элементоорганических и высокомолекулярных соединений, а также катализа и организации химических производств в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (г. Москва), Институте высокомолекулярных соединений (г. Санкт-Петербург), Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва), Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (г. Новосибирск), Институте металлорганической химии им. Г.А. Разуваева (г. Нижний Новгород), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Казанском федеральном университете (г. Казань), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН (г. Казань), ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» (г. Москва) и др.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Темникова М.Н. «Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений, является завершенной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов полностью **соответствует**

требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук, обозначенным в пунктах 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 355), а ее автор, Темников Максим Николаевич, **заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.**

Отзыв ведущей организации обсужден и одобрен на семинаре Отдела тонкого органического синтеза Института катализа СО РАН 6 ноября 2025 г., протокол № 15.

Отзыв подготовил

В.н.с. Отдела тонкого органического синтеза ИК СО РАН,

д.х.н.

Колтунов Константин Юрьевич

(телефон: +7-383-3269465; адрес электронной почты: koltunov@catalysis.ru)

Согласен на обработку персональных данных при размещении отзыва в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Подпись Колтунова К.Ю. удостоверяю,

Ученый секретарь, к.х.н.

Дубинин Юрий Владимирович

06.11.2025

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН, ИК СО РАН); Пр-т Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090; тел.: +7 (383) 330-87-67; эл. почта: bic@catalysis.ru; <https://catalysis.ru/>