

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНЭОС РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



«02» июня 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов», представляемая на соискание ученой степени доктора химических наук, **выполнена** Темниковым Максимом Николаевичем в лаборатории Кремнийорганических соединений № 304 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Темников М.Н. работал в лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН в должности инженера-исследователя (2012-2016 г.), младшего научного сотрудника (2016-2017 г.), научного сотрудника (2017-2019 г.), старшего научного сотрудника (2019-н.в.).

В 2012 г. Темников М.Н. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по направлению подготовки «Химическая технология высокомолекулярных соединений», получив квалификацию «Инженер».

В 2016 г. Темников М.Н. окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) и в 2017 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Синтез и свойства новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксана и его производных на базе бесхлорной мономерной платформы» по специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения.

В ходе обсуждения доложенных результатов диссертационного исследования были заданы следующие вопросы:

- д.х.н. Чусов Д.А.: Какой допустимый процент использования хлорида меди и олова для того, чтобы ваш процесс проходил в рамках «зеленой химии»?
- к.х.н. Тютюнов А.А.: Есть ли перспективы практического применения электрохимического подхода для получения алкоксисиланов? Какие соединения могут быть использованы в качестве промоторов помимо цинка и олова?
- д.х.н. Серенко О.А.: По каким критериям вы проводили оптимизацию условий проведения прямого механохимического синтеза?
- д.х.н. Логинов: Почему на графике концентрация спирта в реакционной системе сначала снижается, а потом увеличивается?
- к.х.н. Арзуманян А.В.: Возможно ли образование гидросиланов с случае реакции кремния с диметилкарбонатом и диметиловым эфиром? Можно ли использовать не хлорид олова в качестве промотирующей добавки, а металлическое олово с другим источником хлора, например, хлоридом калия?

По итогам обсуждения было сделано заключение о том, что диссертационная работа Темникова Максима Николаевича «Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов» вносит весомый вклад в область химии элементоорганических соединений, в частности в химию кремнийорганических соединений. Разработан подход к получению алкокси- и органоалкоксисиланов из кремния и ряда органических прекурсоров (алифатические спирты, диалкилкарбонаты, простые эфиры). В ходе

систематических исследований был разработан механохимический реактор, который позволил получать тетраэтоксисилан из кремния и этанола с высоким выходом, и позволяющий избежать ряда стадий подготовки кремния, что значительно упрощает весь процесс. Развитие метода позволило изучить ряд добавок, промотирующих реакцию кремния и органических прекурсоров, необходимых для активации наиболее инертных органических прекурсоров, таких как простые эфиры. Основное достижение работы заключается в определении необходимых условий для активации молекулы диметилового эфира. Это позволило получать метилметоксисиланы с количественной конверсией кремния и высокой селективностью по наиболее ценным продуктам – диметилдиметоксисилану и его производным.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически и экспериментально обоснованы и их достоверность **не вызывает сомнений.**

Актуальность темы исследования заключается в создании нового подхода для синтеза органоалкоксисиланов, являющихся ключевыми мономерами для перехода силиконовой промышленности на принципиально новый уровень с точки зрения экологии и экономики.

Силиконы – важнейший класс элементоорганических полимеров, находящий применение практически во всех отраслях человеческой деятельности. Сегодня их синтез основан на гидролизе органохлорсиланов. Данный подход имеет недостатки, связанные с трудностью выделения целевых диорганодихлорсиланов, а также с образованием и хранением огромного количества хлорсодержащих соединений в одном месте, что потенциально очень опасно.

Органоалкоксисиланы могут выступать в качестве альтернативы органохлорсиланам, однако их получение в промышленности основано на алкоголизе соответствующих органохлорсиланов. Поэтому при использовании алкоксисиланов, полученных данным методом, описанные выше проблемы не решаются.

Таким образом, разработка прямого метода получения органоалкоксисиланов из кремния и бесхлорного органического прекурсора – важнейшая составляющая на этапе перехода химии силиконов на экологически чистые бесхлорные технологии.

Личный вклад автора состоит в выборе тематики исследований, постановке задач, интерпретации полученных результатов и их обобщении, формулировке выводов, выносимых на защиту. Автор диссертации участвовал в подготовке и проведении экспериментов, написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня. По теме диссертационной работы за период с 2010 г. по 2024 г. опубликовано 10 научных работ в журналах, рекомендованных ВАК, 1 монография и получено 6 патентов Российской Федерации.

Научная новизна и практическая значимость работы заключаются в разработке принципиально нового подхода к прямому синтезу органоалкоксисиланов путем механохимической активации кремния в присутствии промотирующих добавок цинка и олова.

Для реализации этого подхода была проделана огромная научная работа по сопоставлению различных подходов (газофазный, жидкофазный) к прямому синтезу алкоксисиланов из кремния и алифатического спирта. Проведен анализ различных способов активации (добавление органогалогенида, УФ-излучение, высокое давление и механоактивация) кремния. Показано, что механоактивация является мощным активирующим фактором при реакции кремния и этанола. Разработка механохимического способа позволила получать тетраэтоксисилан при почти полной конверсии кремния, минуя три стадии предварительной подготовки кремния. Разработанный механохимический реактор высокого давления позволил провести огромное количество исследований с целью определить основные подходы к синтезу органоалкоксисиланов. Проведены исследования большого количества промотирующих добавок и показано, что среди них наиболее эффективны цинк и олово.

Таким образом, сочетание трех факторов – механоактивация, использование промотирующих добавок и высокое давление, позволило реализовать прямой синтез метилметоксисиланов из кремния и диметилового эфира.

Практическая составляющая данной диссертации заключается в том, что прямой синтез органоалкоксисиланов – потенциально новая технология следующего поколения. Она позволит синтезировать всю номенклатуру силиконов гораздо более экологичным и безопасным методом. Помимо этого, прямой синтез органоалкоксисиланов имеет и экономические преимущества, по сравнению со своим хлорным аналогом. А именно: смесь получающихся метилметоксисиланов гораздо легче разделить по сравнению с аналогичными метилхлорсиланами за счет большей разницы в температурах кипения.

Диссертационная работа Темникова Максима Николаевича «Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов» является законченным исследованием и полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук и рекомендуется к защите на Диссертационном совете 24.1.161.01 при Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Заключение принято на расширенном заседании секции Ученого Совета по элементоорганическим соединениям с участием членов Диссертационного совета 24.1.161.01, сотрудников лаборатории кремнийорганических соединений, лаборатории макромолекулярной химии, лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН 29 мая 2025 года.

На заседании присутствовали 30 человек: д.х.н. Музафаров А.М., к.х.н. Транкина Е.С., к.х.н. Анисимов А.А., к.х.н. Ким Э.Е., к.х.н. Миняйло Е.О.,

м.н.с. Крижановский И.Н., м.н.с Манохина Е.А., к.х.н. Ольшевская В.А. (член диссертационного совета), д.х.н. Серенко О.А., д.х.н. Белкова Н.В. (член диссертационного совета), д.х.н. Брегадзе В.И. (член диссертационного совета), д.х.н. Брель В.К. (член диссертационного совета), к.х.н. Щеголихина О.И., к.х.н. Буяновская А.Г., д.х.н. Айсин Р.Р. (член диссертационного совета), д.х.н. Снегур Л.В. (член диссертационного совета), д.х.н. Логинов Д.А. (член диссертационного совета), к.х.н. Сорокина С.А., к.х.н. Чамкина Е.С., д.х.н. Локшин Б.В., д.х.н. Сиваев И.Б. (член диссертационного совета), д.х.н. Любимов С.Е. (член диссертационного совета), д.х.н. Годовиков И.А. (член диссертационного совета), к.х.н. Гулакова Е.Н., к.х.н. Токарев С.Д., к.х.н. Тютюнов А.А., д.х.н. Чусов Д.А. (член диссертационного совета), к.х.н. Арзуманян А.В., к.х.н. Гончарова И.К., к.ф.-м.н. Наумкин А.В.

Результаты голосования: «За» - 30 чел., «Против» - 0 чел., «Воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума

д.х.н. Логинов Д.А.

Секретарь коллоквиума

к.х.н. Транкина Е.С.

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИНЗООС ВАН
к.х.н. Гулакова Е.Н.

