

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27 ноября 2025 г. № 23

О присуждении Темникову Максиму Николаевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов» по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений принята к защите 07 июля 2025 г. (протокол заседания № 7) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова д. 28 стр. 1, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель, Темников Максим Николаевич, 08 ноября 1988 года рождения, окончил в 2012 г. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова по специальности «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 в ИСПМ РАН 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 период подготовки докторской диссертации Темников М.Н. работал в

лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН в должности научного сотрудника (2017-2019 г.), старшего научного сотрудника (2019-н.в.).

Диссертационная работа «Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов» выполнена Темниковым Максимом Николаевичем в лаборатории кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Официальные оппоненты:

Кукушкин Вадим Юрьевич - академик РАН, доктор химических наук, профессор кафедры физической органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,

Сидоров Алексей Анатольевич – доктор химических наук, 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,

Зайцев Кирилл Владимирович - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск., в своем положительном отзыве, подписанном директором, доктором химических наук, академиком РАН Бухтияровым В.И. (заключение составлено Колтуновым К.Ю., доктором химических наук, ведущим научным сотрудником отдела тонкого органического синтеза) указала, что диссертационная работа Темникова М.Н. 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 по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, а **научная новизна, практическая и теоретическая значимость** работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение.

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.

По актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности выводов представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Темников Максим Николаевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой

наук в степени доктора химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Полученные в диссертационной работе Темникова М.Н. 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), "Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского" (г. Нижний Новгород), Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (г. Новосибирск), Институте металлоорганической 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.

Соискатель имеет **53** опубликованных работ (41 статья в рецензируемых научных изданиях, 11 патентов РФ, соавтор 1 монографии), в том числе по теме диссертации опубликовано **10** статей в рецензируемых научных изданиях, **6** патентов РФ и соавтор **1** монографии. Работа представлена на конференциях различного уровня: 11 тезисов (4 пленарных, 2 приглашенных, 2 устных и 3 стендовых) докладов. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: 8th European Silicone Days (Poznan, Poland 2016), XIII, XIV, XV, XVI Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение." (Москва, Россия, 2015, 2018, 2022, 2024, 5 докладов), Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения (Нальчик, Россия, 2023), IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные

нанообъекты и полимерные композиты» (Тула, Россия 2023, 2 доклада), XXV Международная конференция по химическим реакторам ХимРеактор-25 Новосибирск, Россия, 2023), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии («Сириус», Россия, 2024). Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

Статьи:

1. Comparison of Effectiveness of Various Approaches to Direct Synthesis of Alkoxysilanes / **M. N. Temnikov**, A. S. Zhiltsov, V. M. Kotov, I. V. Krylova, M. P. Egorov and A. M. Muzafarov // Silicon. – 2015. – Vol. 7. – № 2. – P. 69-78.
2. Механохимический способ получения алкоксисиланов и его аппаратное решение / С. М. Чистовалов, А. А. Анисимов, **М.Н. Темников**, П. В. Жемчугов и А. М. Музафаров // Химическое и Нефтегазовое Машиностроение. – 2018. – Т. 10. – С. 3-6.
3. Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии/ Г. А. Абакумов, А. В. Пискунов, В. К. Черкасов, И. Л. Федюшкин, В. П. Анаников, Д. Б. Еремин, Е. Г. Гордеев, И. П. Белецкая, А. Д. Аверин, М. Н. Бочкарев, А. А. Трифонов, У. М. Джемилев, В. А. Дьяконов, М. П. Егоров, А. Н. Верещагин, М. А. Сыроешкин, В. В. Жуйков, А. М. Музафаров, А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, Ю. Н. Кононевич, **М. Н. Темников**, О. Г. Синяшин, Ю. Г. Будникова, А. Р. Бурилов, А. А. Карасик, В. Ф. Миронов, П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова, Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, В. А. Потапов, В. Б. Шур, В. В. Бурлаков, В. С. Богданов, М. В. Андреев// Успехи химии. – 2018. – Т. 87. – № 5. – С. 393-507.
4. Mechanochemistry – a new powerful green approach to direct synthesis of alkoxysilanes / **M. N. Temnikov**, A. A. Anisimov, P. V. Zhemchugov, D. N. Kholodkov, A. S. Goloveshkin, A. Naumkin, S. Chistovalov, D. E. Katsoulis, A. Muzafarov // Green Chemistry. – 2018. – Vol. 20. – P. 1962-1969.
5. Механохимический способ получения триэтоксисилана / **М. Н. Темников**, А. А. Анисимов, С. М. Чистовалов П. В. Жемчугов, Д. Н.

Холодков, С. Н. Зимовец, Ю. С. Высочинская, А. М. Музафаров // Известия академии наук. Серия химическая – 2019. – Т. 68. – № 2. – С. 270-274.

6. Direct synthesis of tetraalkoxysilanes in a high-pressure mechanochemical reactor / I. N. Krizhanovskiy, **M. N. Temnikov**, A. A. Anisimov, A. K. Ratnikov, I. S. Levin, A. V. Naumkin, S. M. Chistovalov, A. M. Muzafarov // Reaction Chemistry & Engineering. – 2022. – Vol. 7. – № 3. – P. 769-780.

7. Прямой синтез алкоксисиланов: современное состояние, проблемы и перспективы / **М. Н. Темников**, И. Н. Крижановский, А. А. Анисимов С. П. Беденко, К. И. Дементьев, И. В. Крылова, С. А. Миленин, А. Л. Максимов, М. П. Егоров, А. М. Музафаров // Успехи химии. – 2023. – Т. 92. – № 7.

8. Contact Mass in the Direct Synthesis of Alkoxysilanes. Raman Spectroscopy Study / S. S. Bukalov, **M. N. Temnikov**, I. N. Krizhanovskiy, R. R. Aysin // INEOS OPEN. – 2023. – Vol. 5. – № 4. – P. 102-106.

9. Study of the Effect of Zn, Sn, and Pb Additives on the Direct Mechanochemical Synthesis of Tetramethoxysilane in the Presence of CuCl and CuO Catalysts / I. N. Kryzhanovskii, **M. N. Temnikov**, A. A. Anisimov, A. K. Ratnikov, I. V. Frank, M. V. U. C. Shishkanov, U. S. Andropova, A. V. Naumkin, S. M. Chistovalov, A. M. Muzafarov // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – Vol. 63. – № 5. – P. 2153-2166.

10. From silicon to silicones without dimethyldichlorosilane: direct green mechanochemical synthesis of methylmethoxysilanes from silicon and dimethyl ether / I. N. Kryzhanovskii, **M. N. Temnikov**, A. A. Anisimov, A. K. Ratnikov, I. V. Frank, A. V. Naumkin, S. M. Chistovalov, A. M. Muzafarov // Green Chemistry. – 2024. – Vol. 26. – № 11. – P. 6656-6665.

Патенты:

1. Патент № 2628299 Российская федерация, МПК C07F7/02, C07F7/04. Способ Получения Алкоксисиланов : № 2016135203 : заявл. 30.08.2016 : опубл. 15.08.2017 Бюл. № 23 / Музафаров, А. М., Чистовалов, С. М., **Темников, М. Н.**, Анисимов, А. А., Жемчугов, П. В., Молодцова, Ю. А., Холодков, Д. Н., Жильцов, А. С. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

2. Патент № 2671732 Российская федерация, МПК В01J19/18, С07F7/04, В01J8/16, В01J23/72. Реактор для получения алкоксисиланов : № 2017146597 : заявл. 28.12.2017 : опубл. 06.11.2018 Бюл. № 31 / Музафаров, А. М., Чистовалов, С. М., Котов В. М., Темников, М. Н., Анисимов, А. А., Жемчугов, П. В. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

3. Патент № 2752507 Российская федерация, МПК В01J19/18, С07F7/04, В01J8/16, В01J23/72. Реактор для получения алкоксисиланов : № 2020130216 : заявл. 14.09.2020 : опубл. 28.07.2021, бюл. № 22 / Чистовалов, С. М., Темников, М. Н., Музафаров, А. М. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

4. Патент № 2783103 Российская федерация, МПК С07F7/04, В01J19/1812, В01J8/16, В01J23/72. Реактор для синтеза алкоксисиланов : № 2021131281 : заявл. 26.10.2021 : опубл. 08.11.2022, бюл. № 31 / Чистовалов, С. М., Темников, М. Н., Музафаров, А. М. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

5. Патент № 2775089 Российская федерация, МПК С07F7/04, С07F7/18, В01J8/16. Реактор непрерывного действия для получения алкоксисиланов : № 2021121908 : заявл. 23.07.2021 : опубл. 28.06.2022, бюл. № 19 / Чистовалов, С. М., Котов В. М., Анисимов, А. А., Темников, М. Н., Музафаров, А. М. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

6. Патент № 2801799 Российская федерация, МПК C07F7/04, C07F7/18, B01J23/72, B01J19/18. Механохимический способ получения алкоксисиланов : № 2022131644 : заявл. 05.12.2022 : опубл. 15.08.2023, бюл. № 23 / Чистовалов, С. М., Темников, М. Н., Музафаров, А. М., Анисимов, А. А., Крижановский И. Н. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Монография:

Бесхлорная Химия Силиконов – Дорога В Будущее: монография / А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, А. В. Быстрова, Н. Г. Василенко, М. О. Галлямов, Е. В. Егорова, А. Б. Зачернюк, А. А. Калинина, Ю. Н. Кононевич, В. М. Котов, И. Б. Мешков, С. А. Миленин, Ю.А. Молодцова, А. М. Музафаров, А. Н. Тарасенков, М. Н. Темников, Д. И. Шрагин, И. В. Эльманович – Москва : Перо, 2018. – 308 с.: ил. ISBN 978-5-00122-811-0.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

1) От Борщева О.В., д.х.н., ведущего научного сотрудника лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук. Отзыв содержит три замечания, а именно:

- Чем объясняется селективность по тетраалкоксисиланам при взаимодействии со спиртами и по диметилдиметоксисилану при взаимодействии с диметиловым эфиром.

- Не пытались ли вы проводить реакцию четвертого поколения производства силиконов в ваших условиях?

- На рисунке 3 нет расшифровки цифровых обозначений.

2) От Борисова И.Л., д.х.н., ведущего научного сотрудника лаборатории полимерных мембран Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического

синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. Отзыв содержит два замечания, а именно:

- Для высокомолекулярных продуктов реакции кремния с диметиловым эфиром, идентифицированных как силоксаны, не приведены характеристики молекулярной массы и молекулярно-массового распределения.

- В автореферате не раскрыты критерии отбора исследованных промоторов и недостаточно объяснены причины различий в их эффективности.

3) От Артемьева А.В., д.х.н., главного научного сотрудника лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук. Отзыв содержит два замечания, а именно:

1. Имеются ли гипотезы, объясняющие влияние аниона в добавляемых солях меди (CuCl , CuBr , CuI , CuF_2) на эффективность реакции Si и MeOH ?

2. Рассмотрена ли возможность многократного использования активаторов в исследуемых процессах? Как можно объяснить получение лестничных полимеров в среде аммиака?

4) От Ферштата Л.Л., д.х.н., заведующего лабораторией азотсодержащих соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук. Отзыв без замечаний.

5) От Карлова С.С., д.х.н., профессора РАН, профессора кафедры органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, и.о. декана химического факультета МГУ. Отзыв без замечаний.

В отзывах на автореферат отмечается, что диссертационная работа посвящена созданию научных и практических основ для разработки эффективного метода прямого синтеза органоалкоксисиланов из кремния и органического прекурсора, отвечающих современным экологическим и экономическим требованиям. Диссертационная работа представляет собой комплексное исследование, включающее в себя изучение способов проведения прямого

синтеза алкоксиланов и активации контактной массы (КМ), определении закономерности работы различных промотирующих добавок, основных закономерностей протекания механохимической реакции получения алкоксисиланов и органоалкоксисиланов из кремния и ряда органических прекурсоров. Полученные результаты полностью соответствуют поставленной цели и задачам, а выводы являются обоснованными и доказанными. Диссертационная работа Темникова М.Н. обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Научно-исследовательские разработки Темникова М.Н., представленные в диссертационной работе, выполнены на высоком научном уровне с привлечением современных физико-химических методов, таких как ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si), масс-спектрометрия и гель-проникающая хроматография, РФА, СЭМ-ЭДС, РФЭС и др.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что академик РАН, д.х.н., профессор Кукушкин В.Ю. – специалист в области металлоорганических соединений, реакционной способности координационных соединений, органического синтеза с участием комплексов металлов и нековалентных взаимодействий; д.х.н., Сидоров А.А. – специалист в области синтеза и исследования химических и физических свойств полиядерных комплексов и кластеров переходных металлов, в том числе наноразмерных магнитоактивных молекул и координационных полимеров.; д.х.н., К.В. Зайцев является специалистом в области органической и неорганической химии, с акцентом на синтез и исследование соединений кремния, германия, олова, алюминия и титана с контролируемой структурой.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» – крупнейший научно-исследовательский центр России, специализирующийся в области катализа. Институт обладает высокой научной репутацией и приносит значимые

разработки для промышленности и науки в области катализаторов и каталитических процессов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены важные результаты, обладающие **научной новизной**:

Впервые разработан подход к прямому синтезу диметилдиметоксисилана из металлического кремния и диметилового эфира. Показано, что возможность протекания данного процесса обусловлена наличием трех факторов, активирующих реакцию, таких как избыточное давление, промотирующее влияние Zn и Sn и механоактивация. Реакция протекает в присутствии CuCl при температуре 250 °C в МХРВД. Исследование твёрдых остатков реакции методами РФА, РФЭС и СЭМ-ЭДС подтверждает протекание реакции до очень высоких (90-100%) значений конверсии кремния. Достигается высокая селективность процесса по диметилдиметоксисилану и продуктам его конденсации (81.6% Me₂SiO-звеньев). Полученный результат рассматривается как ключевой элемент третьего технологического уклада производства силиконов и не имеет мировых аналогов.

Установлены оптимальные параметры реакции кремния и ДМЭ, такие как температура, количество и тип медного катализатора, а также материал мелющих тел. Реакция протекает в диапазоне температур от 200 до 290 °C. С увеличением температуры увеличивается скорость реакции. Наиболее критичным для протекания реакции является наличие в системе небольших количеств (2-3% масс.) хлора. По-видимому, хлор является активатором процесса (возможно в составе активного центра Si-Cl). Без хлора реакция протекает при T>290 °C и до небольшой конверсии кремния (10%).

Разработан механохимический подход, при котором удастся избежать ряд предшествующих прямому синтезу стадий подготовки. Получен тетраэтоксисилан с высокой селективностью (>90%) из крупного кремния (d = 1-2 мм), покрытого оксидной пленкой, при его практически полной конверсии и без использования медного катализатора. Исследование отработанной КМ методами СЭМ-ЭДС, РФА и РФЭС показало, что необходимое количество

меди поступает в реакцию непосредственно с латунных мелющих тел благодаря их истиранию кремнием.

Разработан механохимический реактор высокого давления (МХРВД). Используя данный реактор, была показана эффективность реакции крупного кремния ($d_{\text{частиц}} = 1-2$ мм) с различными спиртами (MeOH, EtOH, n-BuOH, EtO(CH₂)₂OH). Было показано, что реакция Si и MeOH протекает в МХРВД даже при 100 °С до конверсии кремния 77%. Выше 250 °С идет интенсивное образование побочных полиметоксисилоксанов. Исследование влияния типа медного катализатора показало, что галогенсодержащие соединения проявляют наибольшую активность в реакции прямого синтеза. Наибольшую эффективность в отношении скорости реакции и селективности проявляет хлорид меди (I).

Актуальность диссертационной работы М.Н.Темникова связана не с обилием публикаций по теме исследования, не с «модными» веяниями в международной научной повестке, а с потребностями страны в воссоздании силиконового комплекса, практически утраченного в эпоху перестройки экономического механизма в РФ. В этом смысле работа М.Н. Темникова является прямым продолжением исследований академика К.А. Андрианова, профессора С.А. Голубцова и их сотрудников по созданию кремнийорганического комплекса СССР, на новом витке исторической спирали.

Диссертация Темникова М.Н. - междисциплинарное исследование, выполненное на стыке органической (спирты, простые и сложные эфиры), неорганической (металлический кремний и его интер-металлиды с медью) химии, а также физической химии (активация поверхности) и катализа (эволюция каталитической системы в процессе реакции, промоторы, сокатализаторы). С этой точки зрения работа могла быть представлена для защиты по нескольким специальностям, но в результате диссертантом был сделан однозначный выбор по ключевому признаку – основным предметом диссертации является формирование связи кремний-углерод, что позволяет однозначно отнести ее к проблематике элементоорганической химии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что показан эффект воздействия таких способов активации КМ как: добавление органогалогенида, воздействие УФ-излучения, высокого давления и механоактивации. Показано преимущество каждого из способов активации – добавка MeCl позволяет сдвинуть селективность в сторону образования триметоксисилана (до 94%); высокое давление увеличивает скорость реакции кремния и спирта, а также способствует протеканию реакции с этанолом; УФ-излучение оказывает на реакцию сильный эффект – меняется сам характер процесса. Он становится стационарным. В спектрах ^1H ЯМР олигомерной части продуктов обнаруживается присутствие метиленовых сигналов, что свидетельствует о протекании радикальных процессов в реакции прямого синтеза. Наиболее перспективным среди всех остальных является механохимический подход к ПСА. При таком исполнении процесса удастся достичь практически полной конверсии кремния с одновременно высокой (50%) селективностью по триэтоксисилану.

Исследование закономерностей протекания реакции Si и MeOH в МХРВД при использовании в качестве катализаторов CuCl или CuO и добавок Zn , Sn , Pb показало, что в случае использования механоактивации не происходит локального накопления неактивной в ПСА меди, за счет постоянного обновления поверхности КМ. При реакции медного катализатора и кремния протекает образование исключительно интерметаллида состава Cu_3Si , активного участвующего в ПСА. Добавка Sn положительно сказывается на реакции Si и MeOH при использовании в качестве катализатора CuO . Благодаря механоактивации удастся значительно (до 10000 ppm) увеличить количество олова в КМ по сравнению с известными из литературы примерами (1000 ppm).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики определяется возможностью вернуть Российской Федерации ведущее положение в области производства силиконов среди высокоразвитых стран, создав научные основы для перехода на производство нового поколения техники. Сложность этой задачи даже в упрощенном варианте, с получением алкоксисиланов путем взаимодействия металлического кремния со спиртами, была реализована на Западе только в жидкофазном варианте и имеет очень

ограниченное применение. В диссертации М.Н. Темникова эта проблема была решена на более высоком научном уровне, основанном на глубоком понимании механизмов каталитических процессов с использованием механохимического метода.

Оценка достоверности результатов обеспечивалась использованием совокупности современных физико-химических методов установления состава, строения и исследования свойств полученных соединений и экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

Личный вклад заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – в планировании и выполнении экспериментов, а также в обсуждении результатов, их анализе, оформлении публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. В отдельных случаях Вы использовали системы с достаточно высоким содержанием меди (до 20%). При этом известно, что медь примерно в 10 раз дороже кремния. Насколько вы оцениваете целесообразность использования таких значительных количеств меди и можно ли их снизить в этом методе?
2. Насколько ваше диссертационное исследование соответствует направлениям из паспорта специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений?
3. Насколько полно ваше диссертационное исследование отражено в публикациях, в частности в рецензируемых журналах?
4. Вы сказали, что при использовании латунных шаров можно обойтись без добавок меди. Почему в случае использования механохимического реактора высокого давления и латунных шаров все равно необходима добавка меди? Нужна ли будет добавка меди при масштабировании?
5. Варьировались ли различные марки латуни?

6. Можно ли масштабировать механохимический синтез до масштабов 150 тыс. тон мономеров в год, чтобы производить сопоставимое количество мономеров с известными примерами реакторов с псевдоожиженным слоем?

7. Можно ли говорить, что в случае использования хлорида меди меняется механизм реакции, т.к. в отсутствие хлора процесс сильно замедляется? Можно ли говорить, образуются каталитические интермедиаты, кремний хлоридные частицы, которые потом гидролизуются спиртом?

8. Применим ли данный метод для получения соединений германия?

9. В работе используются добавки олова. Наблюдались ли оловоорганические соединения среди продуктов реакции?

10. Наблюдался ли помимо диоксида кремния поверхностный SiO?

11. Происходит ли диспропорционирование продуктов реакции в условиях проведения процесса прямого синтеза?

12. Для процесса реакции кремния и диметилового эфира наблюдается образование ряда продуктов, которые разделяются газовой хроматографией с целью идентификации. Можно ли препаративно выделить данные соединения, имеют ли они достаточно большую разницу в температурах кипения для этого?

13. Возможно ли с помощью алкоксисиланов полностью заместить хлорсиланы?

14. Ваши разработки связаны с внедрением в Россию третьего технологического уклада производства. Как вы считаете, этот метод может конкурировать с тем, что есть сейчас в Китае (второе поколение), или нужен четвертый технологический уклад, в чем его особенности?

15. Остается непонятным, куда уходит атом кислорода при образовании диметилдиметоксисилана из кремния и метанола. Может быть имеет смысл вводить в реакцию некий со-реагент, который будет кислород из реакционной среды выводить, что позволит и реакцию промотировать, и селективность её повысить в сторону тех продуктов, которые нужны. При образовании метилтриметоксисилана из кремния и метанола, каков механизм данного процесса, куда уходит лишний кислород?

Соискатель Темников М.Н. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. У нас стояла задача получить метилметоксисиланы, поэтому медь брали в большом количестве с целью увеличения активности контактной массы. Мы также проводили исследование по влиянию концентрации меди, ее можно снижать до 1%. Однако с уменьшением концентрации катализатора снижается и скорость процесса.

2. По паспорту специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений наша работа соответствует трем направлениям, а именно:

- Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений.

- Исследование механизмов и стереохимии химических реакций.

- Создание технологий синтеза элементоорганических соединений.

3. Результаты данной диссертационной работы представлены 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.

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

высокую практическую значимость исследований подтверждает впечатляющее количество полученных патентов РФ – 6 охранных документов. 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.

Также стоит отметить, что за последние 10 лет в мировой литературе была опубликована 21 статья по синтезу алкоксисиланов в рецензируемых изданиях, при этом 10 (почти 50%) из них опубликованы нашей научной группой в рамках представленного диссертационного исследования.

4. Медь можно не добавлять в случае реактора на 1 л, там порядка 2,5 кг латунных мелющих тел. Этой массы оказывается достаточно для требуемого количества натира. В случае автоклава на 20 мл, массы шаров (50 г) не хватает для того, чтобы натир меди был в достаточном количестве. Меди натирается порядка 20 миллиграмм. Этого количества достаточно для введения промотирующих добавок, например, цинка или олова, но не достаточно для введения необходимого количества катализатора.

Мы ожидаем, что при масштабировании, процесса получения метилметоксисиланов, необходимость добавления меди скорее всего, будет значительно меньше. Однако это требует дополнительных исследований.

5. В наших исследованиях мы использовали латунь марки L59. Дополнительных исследований марок латуни мы не проводили. Этот вопрос можно отнести к направлению по масштабированию процесса получения тетраалкоксисилана. В данном процессе марка латуни действительно может оказывать влияние, что будет исследовано в будущих работах. Нужно отметить, что при проведении реакции в автоклаве, мы не везде использовали латунные мелющие тела. В отдельных опытах для чистоты экспериментов использовались мелющие тела из оксида циркония, для того чтобы исключить влияние натира.

6. У нас есть разработки непрерывного реактора для синтеза алкоксисиланов. Этот реактор рассчитан на значительно большую производительность. Тем не менее, нужно сказать, что, создать механохимический реактор с производительностью 150 тыс. тонн в год является крайне сложной задачей. Этому был посвящен заключительный раздел

доклада, в котором контактная масса была получена механохимически, а затем реакция кремния и диметилового эфира проводилась без механоактивации. Этот подход схож с тем, который применяется в промышленности. Изначально в шаровых мельницах кремний измельчают до очень тонко дисперсного размера частиц, затем с ним готовят контактную массу, которую потом помещают в реактор псевдоожиженного слоя, рассчитанный на производительность 150-тыс. тонн в год. Мы продемонстрировали, что такой подход возможен и одно из дальнейших направлений исследований заключается в механохимической подготовке контактной массы с ее дальнейшим переносом в высокопроизводительный реактор псевдоожиженного слоя.

7. В случае реакции кремния и этанола или метанола процесс можно проводить абсолютно бесхлорный. Реакция проходит интенсивно до высоких конверсий кремния, практически количественных. В случае же получения метилметоксисиланов из диметилового эфира и кремния, небольшие количества хлора остаются необходимы. Ранее была предложена схема механизма для прямого синтеза хлорсиланов, которая предусматривала, что активные центры этого процесса, это поверхностные Si-Cl кластеры. Я предполагаю, что в нашем случае мы имеем схожий механизм. Предположительный механизм заключается в первоначальной координации диэтилового эфира на поверхностных Si-Cl кластерах с последующим внедрением метильного радикала. Далее происходит внедрение метокси-группы и внедрение второй молекулы диметилового эфира, которое приводит к высвобождению диметилдиметоксисилана, а поверхностный Si-Cl остается в цикле.

8. Германий и олово тоже могут реагировать по такому механизму.

9. Да, наблюдали. Во-первых, мы наблюдали по методу ГХ-МС тетраметилстанан в летучих продуктах реакции, а также было показано методом РФЭС, что поверхность олова находится в различных состояниях. Мы предполагаем две теории на этот счет. Одна из теорий — это то, что олово находится в разной степени окисления, что соответствует различной степени его метилирования. Вторая теория заключается в изменении

электропроводности окружения, оно становится менее электропроводным и из-за этого происходит смещение линий.

10. Наличие фазы SiO не наблюдалось. Можно также отметить, что по поводу поверхностного SiO_2 , есть множество литературных данных, по прямому синтезу хлорсиланов, и нигде не упоминается про поверхностный SiO .

11. Диспропорционирование продуктов не наблюдалось.

12. Все побочные продукты представляют собой производные образующихся метил-, триметил- и диметилдиметоксисиланов, разница в их температурах кипения значительная (порядка 20 градусов), что позволяет легко разделять эту смесь. Это является одним из преимуществ по сравнению с прямым синтезом метилхлорсиланов, т.к. разница в температурах кипения соответствующих метилхлорсиланов составляет порядка 3–4 градусов и такие смеси очень тяжело разделять.

Тем не менее, в рамках данной работы мы специально препаративно не разделяли реакционную смесь, т.к. аналитических данных было достаточно для идентификации большинства соединений.

13. Сегодня разработаны технологические подходы (о которых можно подробно узнать в нашей монографии «Бесхлорная химия силиконов – дорога в будущее»), которые позволяют получать практически всю номенклатуру кремнийорганических соединений через алкокси- и органоалкоксисиланы. Тем не менее в некоторых вопросах (например, защитные группы в органической химии) хлорсиланы являются незаменимыми.

14. Только третье поколение может быть конкурентоспособным, с точки зрения его внедрения в нашей стране. Это связано с тем, что технологии второго поколения (в Китае, США, Германии) ушли уже далеко вперед и при воссоздании советских технологий, которым уже более 30 лет мы окажемся не конкурентно способными на мировом рынке.

В то же время, если мы используем принципиально новую технологию, которая будет экономически и экологически более выгодной, то появляется шанс вырваться в мировые лидеры по созданию силиконовой продукции.

Что касается четвертого поколения, это поколение, которое подразумевает получение органоалкоксисиланов сразу из SiO_2 . Такие работы у нас тоже

ведутся. В аспекте получения тетраметоксисилана получены удовлетворительные результаты, т.е. из SiO_2 можно получать тетраметоксисилан с хорошим выходом. Получение органоалкоксисиланов в контексте четвертого поколения, гораздо более сложная задача.

15. Механизм подразумевает дегидратацию метанола с образованием метилтриметоксисилана и воды. Соответственно, образование воды приводит к одной из побочных реакций формирования олигомерных продуктов.

На заседании 27 ноября 2025 г. диссертационный совет принял решение: за разработку научных и практических основ прямого синтеза органоалкоксисиланов из кремния и различных органических прекурсоров, присудить **Темникову Максиму Николаевичу** ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования, диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 8 докторов наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за - 20, против 0, недействительных бюллетеней - 2.

Председатель диссертационного совета 24.1.161.01,

д.х.н., член-корреспондент РАН

Трифонов Александр Анатольевич

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.01,

к.х.н.

Ольшевская Валентина Антоновна

27.11.2025 г.