

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на докторскую диссертацию Калининой Александры Александровны  
**«Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов – основа бесхлорной  
парадигмы производства силиконов»**,  
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертационная работа Калининой Александры Александровны посвящена решению крупной научной проблемы, имеющей важное теоретическое и существенное практическое значение для химии и технологии кремнийорганических соединений, а именно разработке научных основ бесхлорной парадигмы производства силиконов на базе гидролитической поликонденсации алкоксисиланов. Актуальность исследования не вызывает сомнений, поскольку традиционные хлорсодержащие технологии получения полиорганосилоксанов связаны с образованием солянокислых отходов, сложностью управления процессом и необходимостью применения коррозионностойкого оборудования, тогда как переход к алкоксисиланам открывает возможности более экологичного и более управляемого синтеза.

Целью диссертационной работы является разработка методов получения основных классов полиорганосилоксанов гидролитической поликонденсацией органоалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды и в неорганических средах, в том числе с применением некаталитических способов активации, в качестве научной основы производства силиконов в рамках бесхлорной химии. Поставленная цель последовательно раскрыта через комплекс взаимосвязанных задач, включающих исследование закономерностей процесса, разработку селективных методов синтеза и демонстрацию практической применимости полученных кремнийорганических олигомеров и полимеров.

Теоретическая значимость диссертации состоит в развитии научных основ направленного синтеза силиконов в рамках бесхлорной химии. Автором убедительно показана перспективность гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в гомофазных условиях «активной среды», а также определены возможности управления составом, строением и функциональностью продуктов при варьировании среды, порядка введения реагентов, катализаторов и некаталитических методов активации процесса.

Практическая значимость работы несомненна. В диссертации разработаны методы селективного получения силоксанов циклического, линейного, наногелевого строения и сложного сополимерного состава в режиме one-pot синтеза, что открывает перспективы создания технологий получения связующих, функциональных жидкостей и низкомолекулярных каучуков с заданными параметрами. Показаны возможности практического использования синтезированных кремнийорганических олигомеров в качестве гидрофобизаторов, антиструктурирующих добавок, пеногасителей и связующих для древесно-стружечных плит.

Диссертация изложена на 246 страницах, включает 63 рисунка, 45 таблиц, список литературы из 373 наименований. Структура работы традиционная и состоит из введения, обзора литературы, глав с изложением и обсуждением результатов, экспериментальной части, заключения, выводы, список публикаций автора по теме диссертации, общий список цитируемой литературы и приложения.

В достаточно компактном (28 стр.) литературном обзоре Калининой А.А. рассмотрено состояние исследований гидролитической поликонденсации функциональных силанов в рамках парадигмы «зеленой химии» и были выделены 4 технологических уклада производства силиконов. Наиболее перспективной автор рассматривает безхлорную технологию получения силиконов, поскольку ГПК органихлорсиланов характеризуется сложностью контроля процесса, необходимостью использования дорогостоящего коррозионностойкого оборудования, проведения стадий нейтрализации и утилизации больших объемов кислотных отходов. В связи с этим возникает вопрос к диссертанту: ГПК алкоксисиланов в активных средах (избыток безводной уксусной кислоты) может ли решить перечисленные автором технологические и экологические проблемы?

В главах 2-4 проведено обсуждение результатов собственного исследования. К числу важнейших научных результатов диссертации следует отнести:

- разработку селективных one-pot методов получения циклосилоксанов, линейных и разветвленных полисилоксанов, кремнийорганических связующих, жидких каучуков и функциональных жидкостей в рамках концепции активной среды;
- разработку метода селективного формирования циклосилоксанов, причем с высоким выходом циклов определенного размера, при одновременном сокращении продолжительности процесса ГПК за счет применения сульфокатионитов;
- разработку методов получения метилсилсесквиоксановых функциональных олигомеров с высоким содержанием гидроксильных групп, стабильных при хранении;

- установление перспективности гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана под давлением в воде и в угольной кислоте для получения олигометилгидросилоксанов без заметных потерь гидросилильных групп и без образования дефектных звеньев.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечены применением современного комплекса физико-химических методов исследования, включая газожидкостную хроматографию, гель-проникающую хроматографию, ЯМР-, ИК-спектроскопию и ГХ-МС. Корректный выбор методического инструментария, сопоставление данных, полученных различными методами, и их последовательная интерпретация свидетельствуют о высокой степени надежности сделанных выводов.

Отдельно следует отметить высокий уровень апробации результатов исследования. Основные положения работы доложены на российских и международных научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 36 статей в рецензируемых научных изданиях, 1 монография, получено 12 патентов Российской Федерации, что подтверждает завершенность представленного исследования.

Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, написана хорошим научным языком, отличается внутренней логикой, последовательностью изложения и убедительностью аргументации. Поставленные задачи, в основном, решены, а сформулированные выводы соответствуют представленным экспериментальным данным и содержанию работы.

Вместе с тем, по диссертации можно высказать отдельные замечания, которые не снижают ее общей высокой оценки.

1. Некорректное использование термина «механизм» на рис. 6, 13, 15 и 19. В лучшем случае, это схемы, протекающих при ГПК реакций. Причем, на рис. 2,3 они так и называются - схемы. Понятие механизм включает характеристику состава, строения, энергии и других свойств реакционных интермедиатов и переходных состояний, образующихся в ходе реакции.
2. В связи с предыдущим замечанием возникает вопрос: каков механизм образования ацилоксисиланов из алкоксисиланов в среде безводной уксусной кислоты:  $SN2@Si$  или классический  $SN2$  по атому углерода этокси-группы? Если второй вариант, то нет необходимости включать с предложенные схемы стадию этерификации спиртом уксусной кислоты с образованием воды, которая затем гидролизует ацилокси-группу до гидроксильной. Все может проходить в одну стадию: протонирование алкоксильной группы с последующей атакой ацетат-анионом (или

уксусной кислотой) по электрофильному атому углерода (активированному акцепторным оксониевым катионом) с одновременным образованием и этилацетата, и гидроксисилана.

3. Более того, автор указывает (стр.42), что добавление воды (даже 5М) на скорость и селективность ГПК реакции существенно не влияет. И чтобы это объяснить диссертант предполагает, что добавленная и образующаяся в ходе реакции вода – это, как говорится, «две большие разницы». Причем, «непосредственно вводимая вода вероятнее всего находится в гетерофазе» (стр. 43). Смелое заявление, к сожалению, неподкреплённое экспериментальными данными, например, данными динамического рассеяния света.
4. При анализе реакции поликонденсации диметилдиэтоксисилана с использованием четырех гетерофазных катализаторов (катионитов), различающихся, по мнению диссертанта, объемной емкостью и величиной удельной поверхности, делается вывод, что «Различное действие сульфокатионитов различной структуры при близких значениях обменной емкости можно объяснить большей доступностью каталитических центров в виде сульфо-групп у макропористых сульфокатионитов по сравнению с сульфокатионитами гелевой структуры» (стр. 52). По моему мнению, различная селективность хорошо объясняется размерами пор в данных катионитах. Гелевые катиониты не имеют пор и сульфогруппы находятся на поверхности и не оказывают влияния на селективность. А вот в макропористых, они в значительной степени находятся внутри пор, поэтому реагент должен соответствовать размеру поры, чтобы войти в нее. При этом данные по диаметру пор катионита КУ-23 (16-200 нм, <https://proplast.ru/articles/ios/?ysclid=mp01t4u8ov259623013>) и Purolite -Пьюролайт СТ175 (40-70 нм, <https://aquasorbent.ru/files/global/Purolite-CT175.pdf>) объясняют причину лучшей селективности последнего катионита. И диаметр около 50 нм, по-видимому, оптимален для включения в поры катионита линейного тетрамера, что и объясняет предпочтительность образования циклотетрасилоксана. Если найти катионит с размерами пор 20-40 нм, то можно добиться селективного получения более напряженных циклических производных. Идея для дальнейшей работы.
5. При анализе влияния этилового спирта на реакции ГПК алкоксисиланов диссертант не учитывает изменения кислотности уксусной кислоты, которая существенно уменьшается при увеличении содержания спирта в реакционной смеси (до рКа 10.5

в 90% водном этаноле, см. статью DOI 10.36807/1998-9849-2020-54-80-3-14), что ведет к падению ее каталитической активности.

Указанные замечания носят, в основном, дискуссионный характер и не затрагивают основных научных результатов диссертации.

Диссертация Калининой Александры Александровны «Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов – основа бесхлорной парадигмы производства силиконов» по научной новизне, актуальности, объему и обоснованности научных результатов полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук и соответствует критериям пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 01 января 2025 г.), а ее автор, Калинина Александра Александровна, – заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Антипин Игорь Сергеевич



(подпись)

«20» мая 2026 г.

член-корреспондент Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.03 - Органическая химия), профессор кафедры органической и медицинской химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", тел.: +7(843)2337463, e-mail: [Igor.Antipin@kpfu.ru](mailto:Igor.Antipin@kpfu.ru)

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет". Адрес: 420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18. Тел.: +7(843)2337109, e-mail: [public.mail@kpfu.ru](mailto:public.mail@kpfu.ru), сайт организации: <https://kpfu.ru/>

