

Государственный научный центр РФ
Акционерное Общество
«Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт химии и технологии элементоорганических соединений»
(ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»)



На правах рукописи

УДК 547.245

Климова Наталия Владимировна

**ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ХЛОРИДОВ ПЛАТИНЫ В
СПИРТОВЫХ И ВИНИЛСИЛОКСАНОВЫХ РАСТВОРАХ. СИНТЕЗ
ФЕНИЛ(МЕТИЛ)ОЛИГОСИЛОКСАНОВ.**

Специальность 1.4.8 Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации Акционерном Обществе «Государственном ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»)

Научный руководитель:

Лебедев Анатолий Викторович

доктор химических наук,
начальник сектора поисковых исследований АО
«Государственного ордена Трудового Красного
Знамени научно-исследовательского института
химии и технологии элементоорганических
соединений»

Официальные оппоненты:

Воскобойников Александр Зельманович

доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник кафедры
медицинской химии и тонкого органического
синтеза химического факультета ФГБОУ ВО
«Московского государственного университета им.
М. В. Ломоносова»

Ефимов Юрий Тимофеевич

кандидат химических наук, доцент,
заслуженный химик Российской Федерации,
директор научно-исследовательского центра ПАО
«Химпром»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

Защита состоится «__» _____ 2024 г. в __ __ часов на заседании диссертационного совета 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, г. Москва, шоссе Энтузиастов, 38: <http://www.eos.su>

Автореферат разослан «__» _____ 202_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета 74.1.001.01,
кандидат химических наук

Кирилина Н.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Высокотехнологичные отрасли промышленности не могут обойтись без кремнийорганических продуктов, образующих шитые полимеры в результате реакции гидросилилирования. Общеизвестными катализаторами гидросилилирования являются катализаторы Спайера (КСп) и Карстедта (КК), а также коллоидные частицы платины, стабилизированные различными материалами. Первые два теряют каталитическую активность при хранении в связи с изменением их составов. Поэтому изучение механизмов трансформаций гексагидрата платинохлористоводородной кислоты в спирте или спиртовом растворе винилсилоксана, весьма актуально, ведь известные данные о них весьма противоречивы. Подбор стабилизатора для наноразмерных частиц платины также является актуальной задачей, так как используемые в их качестве полиакриловая кислота, полисорбаты, углеродные нанотрубки и др. «загрязняют» продукты полимеризации и могут вызвать нежелательные побочные реакции.

Весьма целесообразно применение платиновых катализаторов, частично потерявших свою активность, для синтеза алкоксисиланов дегидроконденсацией гидридсиланов, а образующиеся при этом частицы платины, после их стабилизации, использовать для полимеризации герметиков и компаундов.

Полученные алкоксисиланы могут выступать в качестве исходных мономеров в синтезах олигосилоксанов, например, методом управляемой ацидогидролитической поликонденсации (АГПК), который интенсивно развивается в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», что позволит сократить количество применяемого технологического оборудования, отказаться от применения хлорсиланов, многократно уменьшить количество образующихся отходов.

Цель работы.

1. Осуществить синтез селективного платиносодержащего катализатора гидросилилирования, который активируется только под действием тепла, обеспечивая тем самым возможность введения его в систему на стадии подготовки композиции.
2. Найти способы применения частично дезактивированных КСп и КК.
3. Разработать малозатратный, технологически простой, удовлетворяющий требованиям «зелёной химии», способ получения ди-, три-, трис- и олиго-фенил(метил)силоксанов с использованием платиносодержащих и других элементорганических катализаторов.

Для достижения вышеуказанных целей были поставлены следующие задачи:

- Изучить процессы, протекающие в системах: гексагидрат платинохлористоводородной кислоты в спирте, высшем алкене и винилсилоксане.

- Изучить возможность применения наноразмерных частиц платины, после их стабилизации триорганосилилсиликатами (*QM*-смолы), в качестве катализатора гидросилилирования и изменение каталитической активности этой системы во времени.

- Апробировать различные платиновые катализаторы в реакции дегидроконденсации для превращения фенил(метил)гидридсиланов в алкоксисиланы под действием спирта.

- Исследовать состав ди-, три- и олиго-фенил(метил)силоксанов с концевыми алкокси-группами, полученных методом управляемой АГПК метилфенилдиалкоксисилана, с перспективой их использования для синтеза фенил(метил)силоксановых жидкостей.

- Апробировать трис(пентафторфенил)боран в качестве катализатора дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксисиланами и -силоксанами.

- Провести исследования состава продуктов и механизмов реакций с применением современных широкоинформативных методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР и ИК, ГЖХ и ГХ-МС, анализ размера частиц и др.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Доказано, что в присутствии хлоридов платины Pt^{IV} и Pt^{II} под действием хлористого водорода, образующегося при восстановлении хлорида $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II} \rightarrow Pt^0$ спиртом:

- октанол-2 полностью превращается в 2-хлороктан;

- октен-2 без остатка гидрохлорируется с образованием 2-хлороктана;

- винильные группы в тетраметилдивинилдисилоксане (ТМДВДС) гидрохлорируются до β -хлорэтильных групп, которые в свою очередь подвергаются β -элиминированию с образованием этилена и хлорсилильных групп;

- один из трёх метильных заместителей в триметилсилокси-группе отщепляется, что приводит к образованию диметилсилоксанового звена.

2. Установлено, что хлориды платины промотируют перестраивание силоксанового каркаса.

3. Впервые наноразмерные частицы платины стабилизированы триорганосилилсиликатами.

4. Показано экспериментально, что наибольшую каталитическую активность в реакции дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов метанолом проявляет хлорид платины Pt^{II} .

5. С применением метода ацидогидролитической поликонденсации смеси фенил(метил)метоксисиланов получен 1,1,3,5,5-пентафенил-1,3,5-триметилтрисилоксан

[Ph₂MeSiO_{0,5}]₂[MePhSiO] (структура MDM) с выходом 50 %, что значительно выше, чем в методах синтеза разработанных ранее.

6. Достигнут наивысший результат по выходу соединения MDM (выше 90%) с использованием трис(пентафторфенил)борана в качестве катализатора дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксисиланами.

Практическая значимость работы:

1. В отличие от КСп и КК, использование стабилизированных триорганосилилсиликатами наноразмерных частиц платины для отверждения компаундов, содержащих винил- и гидрид-силильные группы, реакцией гидросилилирования, позволило избежать побочных реакций, таких как, дегидроконденсация гидридсилоксанов, гидрохлорирование винильных групп с образованием β-хлорэтильных групп и гидролитическая поликонденсация хлорсилоксанов, приводящих к выделению водорода, этилена и хлористого водорода, соответственно. Исключение побочных процессов позволило получить однокомпонентные композиционные материалы, отверждающиеся только при нагревании. Это очень удобно для потребителей, особенно тогда, когда применяются высоконаполненные материалы. Также в разработанном способе минимизировалась необходимость использования избытка гидридсодержащего полимера по отношению к винилсодержащему в составе композиций.

2. Применение метода дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов метанолом в присутствии хлоридов платины решило сразу две задачи: получение алкоксисиланов, которые далее легко вступали в реакцию гидролиза и конденсации в кислой среде, а наноразмерные частицы платины, после их стабилизации, использовались в качестве катализатора гидросилилирования.

3. Фенил(метил)алкоксисиланы оказались очень удобными в качестве регуляторов длины силоксановой цепи в синтезе ди- три- и трис-фенилметилсилоксанов. Ранее применявшаяся гидролитическая поликонденсация в присутствии сильных оснований и растворителя, позволяла получать целевые продукты с небольшим выходом. Основные области применения фенилметилсилоксановых жидкостей определены благодаря таким их качествам, как высокая стойкость и низкая упругость паров при высоких температурах. Поэтому их используют в качестве, например, рабочих жидкостей паромасляных диффузионных насосов с целью создания глубокого вакуума (остаточное давление $10^{-10} \div 10^{-13}$ мм рт. ст.) в микроэлектронной промышленности.

4. Использование трис(пентафторфенил)борана в качестве катализатора в реакции дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксисиланами оказалось самым эффективным методом синтеза фенил(метил)силоксанов.

Катализатор, в зависимости от порядка ввода реагентов, проявил очень высокую селективность в данном процессе, при этом не претерпевал никаких изменений и, после высаживания из продуктов реакции холодным гексаном, его можно использовать многократно.

Личный вклад автора заключается в участии в определении целей работы и постановке задач исследования, активном участии в обсуждении результатов диссертации, написании статей и тезисов докладов, выступлениях на конференциях. Автором лично проводились все лабораторные исследования, разрабатывались этапы экспериментов, проводилась отработка, освоение разработанных методик синтеза и обработка результатов современных методов анализа реакционных масс и продуктов.

На защиту выносятся следующие научные результаты и положения:

1 – Результаты изучения трансформаций хлоридов платины и спиртов на примере октанола-2, этанола и пропанола-2 в различных условиях.

2 – Результаты изучения трансформаций хлоридов платины и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана в составе совместной каталитической системы в различных условиях.

3 – Результаты исследования катализируемой комплексами платины различной валентности реакции дегидроконденсации фенилсодержащих гидридсиланов с метанолом.

4 – Результаты изучения ацидогидролитической поликонденсации метилфенилдиметоксисилана (МФДМОС) и его смеси с фенилсодержащими метокси(органо)силанами.

5 – Результаты исследования каталитической дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксисиланами.

6 – Примеры применения новых платиновых катализаторов в реакции гидросилилирования винил- и гидридсилансодержащих компаундов.

Публикации. Материалы диссертации полностью изложены в 4 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, апробировались на 3 Всероссийских и 4 Международных конференциях, по итогам которых опубликованы тезисы 7 докладов, защищены 2 патентами на изобретения.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на: Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019: International conference; XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии; Международной научно-технической конференции молодых учёных «Инновационные материалы и технологии – 2020»; Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры – 2020»; XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021»; Всероссийской научной конференции с международным

участием «IV Байкальский материаловедческий форум»; XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2022».

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов

обеспечиваются воспроизводимостью экспериментальных результатов на большом количестве лабораторных образцов, использованием комплекса современного исследовательского оборудования и методов анализа ГЖХ, ГХ-МС, спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si , ИК спектроскопией, совпадением полученных экспериментальных данных с ожидаемыми результатами физико-химических аналитических измерений.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, включая 9 таблиц, 26 рисунков. Она состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы (189 ссылок) и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** дано обоснование актуальности выбранной темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, её научная новизна и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, состоящий из трёх разделов. Первый посвящён комплексам хлоридов платины в спиртовых, олефиновых и винилсилоксановых растворах, и их применению в химии элементоорганических соединений. Приведённые литературные данные свидетельствуют о чрезвычайно важной роли комплексов и наноразмерных частиц платины в качестве катализаторов в важнейших синтетических методах получения и модификации кремнийорганических соединений. Второй раздел описывает реакции дегидроконденсации арил(алкил)гидридсиланов, катализируемые хлоридами платины и трис(пентафторфенил)бораном. В третьем разделе обобщены результаты по проведённому обзору литературы.

Результаты собственных исследований по изучению трансформаций хлоридов платины в различных условиях и средах, а также по практическому применению полученных результатов и выводов обсуждаются во **Второй главе**, состоящей из 4 разделов.

В первом разделе рассмотрены трансформации гексагидрата платинохлористоводородной кислоты, протекающие в спиртовых растворах. Были изучены превращения $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в избытке октанола-2. Выбор спирта обусловлен достаточно высокой температурой кипения октана-1, который, согласно литературным данным, может образовываться при дегидратации спирта, что позволяет легко идентифицировать его как в составе комплекса, так и в свободном состоянии.

Анализ реакционной массы ИК спектроскопией (рис. 1) показал наличие и возрастание интенсивности полосы с частотой поглощения 1712 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), а на спектре ЯМР ^{13}C (рис. 2) зарегистрирован сигнал $\delta = 208,9$ м.д., характерный для $\text{C}=\text{O}$. Это подтвердило образование октан-2-она и рост его содержания в реакционной системе во времени.

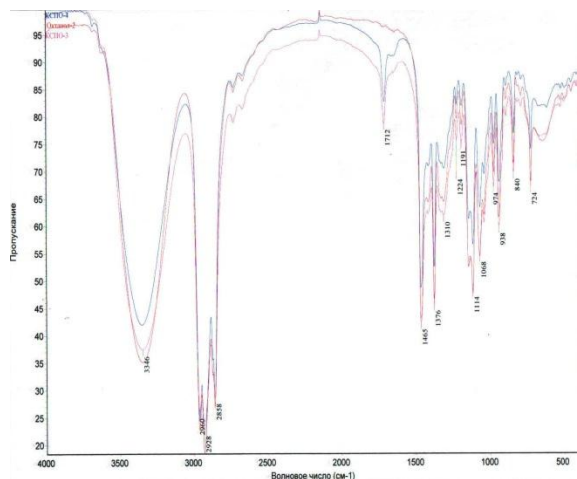


Рисунок 1. ИК спектры системы $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – октанол-2 через 3 и 7 ч.

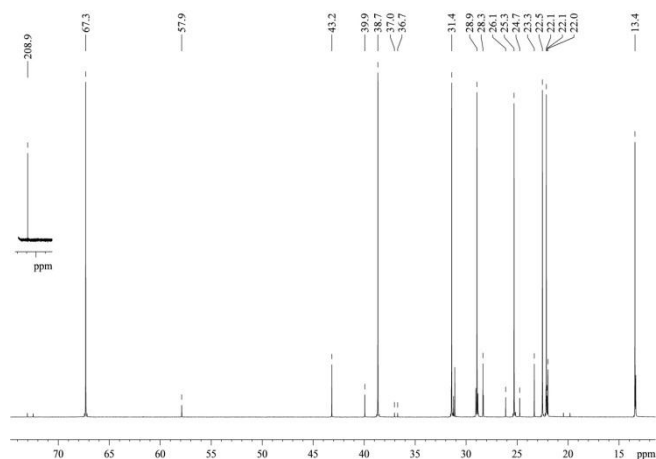
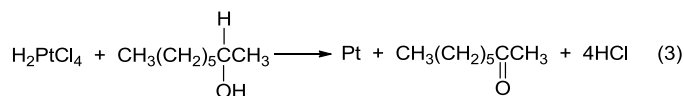
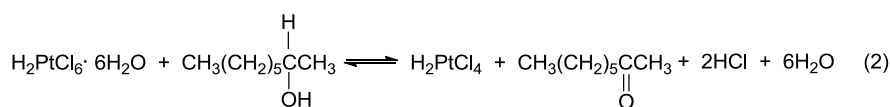
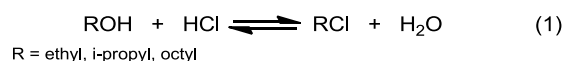


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^{13}C системы $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – октанол-2 спустя 7 ч.

Характерные полосы поглощения двойной связи октена-1 и химических сдвигов её протонов обнаружены не были. Спектр ЯМР ^1H содержал резонансный сигнал CHCl -группы алкилхлорида в виде секстета $\delta = 3,94 \div 4,02$ м.д., что подтверждает образование в исследуемой смеси 2-хлороктана.

Из результатов исследований однозначно следует, что образование октена-1 и октена-2 реакцией дегидратации октанола-2 под действием $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не наблюдается, продуктами трансформации октанола-2 под действием платинохлористоводородной кислоты являются 2-хлороктан по реакции обмена (1) октанола-2 с хлористым водородом, октан-2-он, хлористый водород и вода по уравнениям (2, 3).

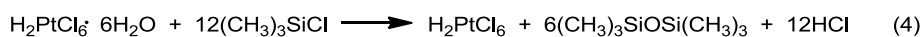


С использованием данных ГЖХ было определено количество образовавшегося октан-2-она и далее вычислено, что Pt^{IV} в КСп на 100% восстановилась до Pt^{II} , и около 30% восстановилось далее до Pt^0 (табл. 1).

Таблица 1. Изменение количеств октанона-2, H_2PtCl_4 и Pt^0 в системе $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – октанол-2 со временем, полученное по данным ГЖХ.

Время синтеза, ч	Количество 2-октанона, %	Трансформация до Pt^{II} , %	Трансформация до Pt^0 , %
3	0,33	21,90	0
7	0,79	52,47	0
13	1,97	100	30,83

Аналогичные продукты дала и обезвоженная по схеме (4) платинохлористоводородная кислота.



Когда в реакционную массу, полученную по уравнению (4), добавили октанол-2, то при дальнейшем перемешивании при нагревании образовался октан-2-он, аналогично уравнению (2). Это подтвердили спектроскопией ЯМР ^{13}C . Следовательно, и в обезвоженной системе H_2PtCl_6 –октанол-2 реакция дегидратации спирта с образованием октенов также не протекает.

При этом в спектре ЯМР ^{29}Si зарегистрированы сигналы со значениями $\delta = -19.5, -21.2, -21.8$ и -22.5 м. д., характерные для резонанса диметилсилоксизвеньев $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ (рис. 3).

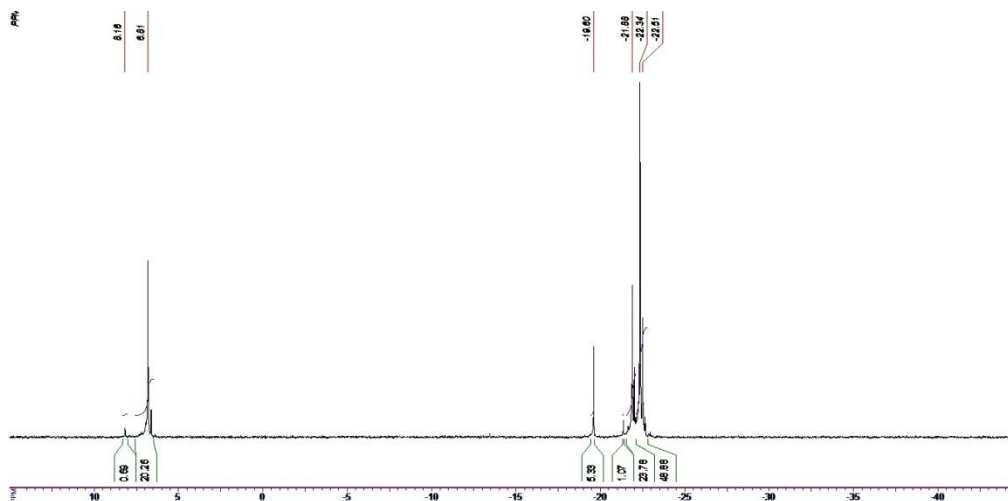
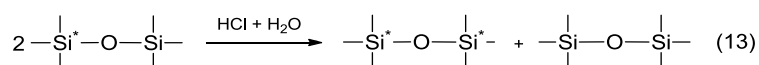
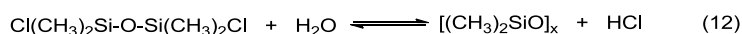
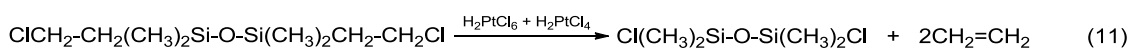
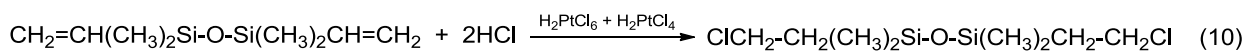
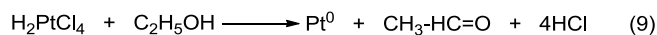
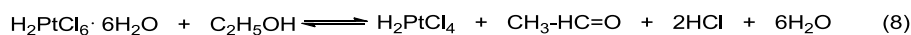


Рисунок 3. Спектр ЯМР ^{29}Si системы H_2PtCl_6 – октен-1 – октанол-2

Эти звенья образовались в результате элиминирования одного из метильных заместителей в гексаметилдисилоксане, формирующегося в ходе реакции (4), или в самом ТМХС. Учитывая это, а также обратимость гидролиза ТМХС, констатировали протекание следующих реакций по схеме (5):

по уравнению (10), которые в свою очередь претерпели β -распад с образованием этилена и 1,3-дихлортетраметилдисилоксана по уравнению (11).

Образование диметилциclosилоксанов по реакции (12) (рис. 7) с нечётным количеством силокси-звеньев ($x = 3, 5, 7$) из дисилоксана $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ возможно только посредством перестраивания силоксановой цепи по реакции (13).



С целью подтверждения протекания реакции (10) нами проведена реакция гидрохлорирования ТМДВДС в присутствии классической кислоты Льюиса $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \div 2$) по Вагнеру, лишь с той разницей, что хлористый водород генерировали за счёт гидролиза ТМХС гидратированной хлоридом алюминия водой. Сравнение спектров ЯМР ^{29}Si продуктов реакции с использованием $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и с $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показало, что они имеют схожую картину. Отличаются только интегральные интенсивности соответствующих резонансов: с использованием $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ они менее интенсивны (рис. 9), что, скорее всего, помимо разницы в активностях хлоридов платины и алюминия, объясняется меньшим количеством гидратированной воды в $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, чем в $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и поэтому в случае хлоридов платины гораздо раньше появляется сигнал со значением $\delta = 11.4$ м.д., обусловленный резонансом атомов кремния групп $\text{ClCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si-}$ (рис. 8).

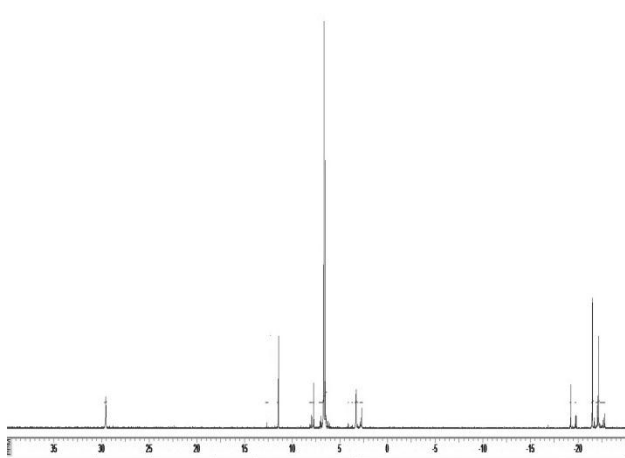


Рисунок 8. Спектр ЯМР ^{29}Si системы $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}]_2\text{O}$ с $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

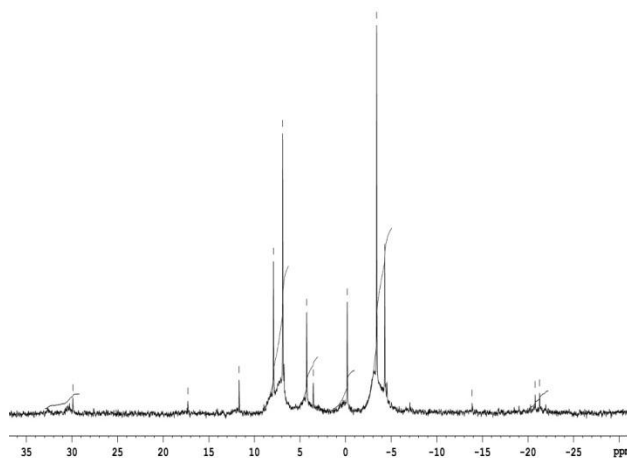


Рисунок 9. Спектр ЯМР ^{29}Si системы $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}]_2\text{O}$ с AlCl_3

Результаты наших исследований продемонстрировали, что Pt^{IV} и Pt^{II} в реакции гидросилилирования запускает такие процессы, как восстановление $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II} \rightarrow Pt^0$ с выделением HCl по реакциям (8, 9), гидрохлорирование $\equiv SiCH=CH_2$ по реакции (10) с последующим β -элиминированием $\equiv SiCH_2-CH_2Cl$ по уравнению (11), дегидроконденсация $\equiv SiH$ связей с выделением водорода и образованием $\equiv SiO-$, перераспределение силокси-звеньев в силоксановой цепи по схемам (12, 13).

Чтобы исключить протекание вышеперечисленных реакций, в ходе которых выделяются нежелательные для практического применения газообразные и низкокипящие продукты, мы убедились, что целесообразно применение в качестве катализатора наноразмерных частиц платины. Такую платину получали в виде наноразмерных частиц (рис. 10) с выходом не менее 98% кипячением гексагидрата платинохлористоводородной кислоты в избытке этанола и последующей трёхкратной отгонкой кислого водно-спиртового азеотропа, после чего смешивали с триалкил(арил)силлилсиликатами. Предложенный метод получения позволяет полностью исключить использование минеральных и органических кислот, воды и образование ряда нежелательных примесей. Мы предполагаем, что Pt^0 вполне может образовывать комплексы с силоксанами через их $d_{\pi}-p_{\pi}$ – связывание. Частичная двоевязанность силоксановой связи за счёт свободной пары электронов атома кислорода и свободных d -орбиталей атома кремния хорошо известна. Причём в силоксанах с концевыми триметилсилокси-звеньями, например, в триметилсиллилсиликате, координация платины может осуществляться как по трём разным молекулам триметилсиллилсиликата, так и по двум молекулам. Очевидно, что шестикординатные молекулы должны быть более устойчивыми (рис. 11).

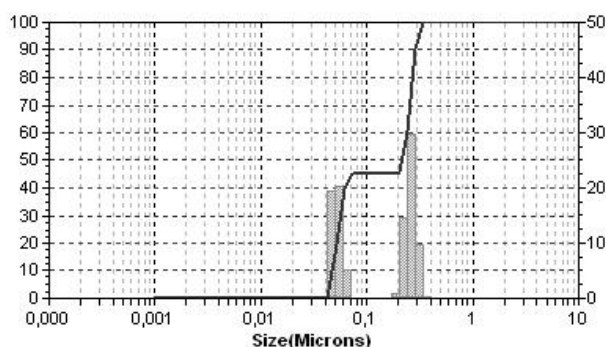


Рисунок 10. Анализ размеров частиц платины

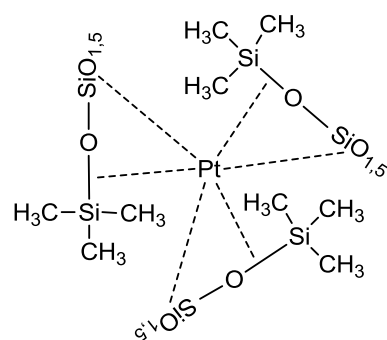
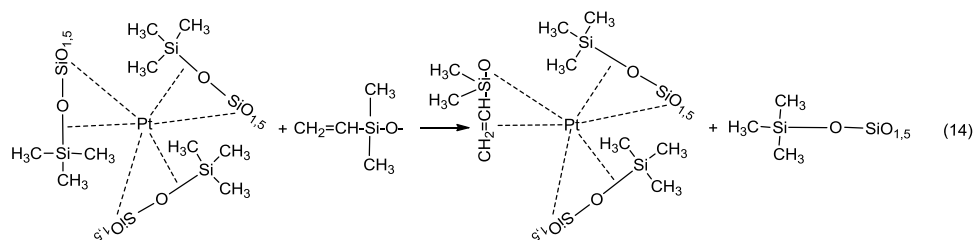


Рисунок 11. Комплекс Pt^0 с силоксанами с концевыми триметилсилокси-группами

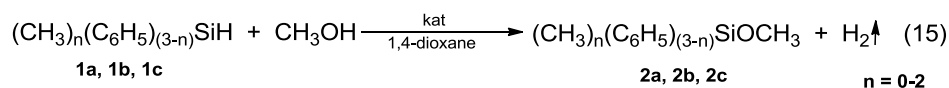
С целью подтверждения гипотезы о высокой эффективности и практической значимости комплексов Pt^0 с силоксанами в реакции гидросилилирования, платину, полученную восстановлением гексагидрата платинохлористоводородной кислоты этанолом,

смешивали с триметилсилилсиликатом с таким расчётом, чтобы содержание Pt^0 составляло 0,2146 г на 100 г силиката. Такой катализатор испытывали в реакции гидросилилирования на смеси винилсодержащих полисилоксанов с гидридсилоксанами без наполнителя (компаунд СИЭЛ 159-230) и с наполнителем (компаунд СИЭЛ 159-191). В отличие от КСп и КК, отверждение вышеуказанных смесей происходит при более высоких температурах, например, 180°C. Предложенный нами катализатор даёт возможность внести его в систему на стадии подготовки композиции, тем самым сделать эти композиции однокомпонентными вплоть до окончательного отверждения, что очень удобно для их применения. Наноразмерные частицы Pt^0 распределяются в триметилсилилсиликате равномерно и высаживание платины из смолы при длительном хранении не наблюдается. Немаловажным фактором является полное отсутствие летучих и других примесей, которые могут подавлять реакцию присоединения.

По литературным данным в комплексах платины возможен обмен лигандов. По этой причине с течением времени становится вероятной частичная переориентация Pt^0 от $d_{\pi}-p_{\pi}$ - связей силоксановых групп на $p_{\pi}-p_{\pi}$ - связи $CH_2=CH$ -группы, находящиеся в составе силиконовых каучуков, по схеме (14). Образующийся смешанный комплекс и участвует в дальнейшем в реакции гидросилилирования винилсилоксанов с $\equiv SiH$ группой гидридсодержащих силиконов.



Третий раздел посвящён применению частично дезактивированных КСп и КК в реакции дегидроконденсации фенилсодержащих гидридсиланов $(CH_3)_n(C_6H_5)_{3-n}SiH$ (**1a-c**, здесь и далее **a** $n = 2$; **b** $n = 1$; **c** $n = 0$) стехиометрическим количеством метанола при нагревании по схеме (15):



Изменение концентрации гидридсиланов $(CH_3)_n(C_6H_5)_{3-n}SiH$ в ходе процесса контролировали методом спектроскопии ПМР (рис. 12). Остаточное количество гидридсиланов рассчитывали по интегральным интенсивностям соответствующих им резонансов сигналов групп $\equiv SiH$ в спектрах ЯМР 1H .

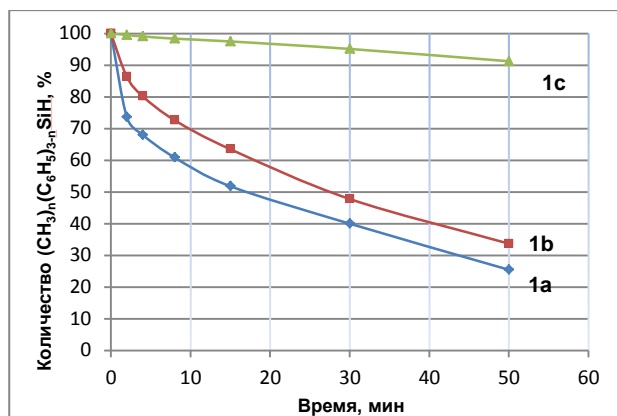


Рисунок 12. Конверсия арил(алкил)гидридсиланов **1a-c** во времени, измеренная по сигналу резонанса $\equiv\text{SiH}$ в спектрах ЯМР ^1H

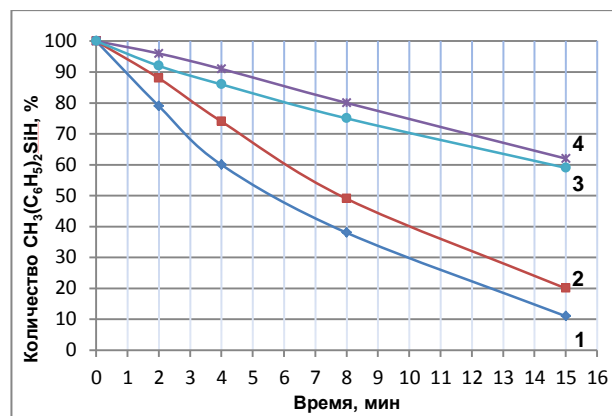
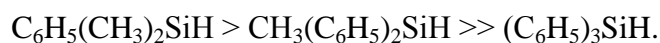


Рисунок 13. Кинетика реакции дегидроконденсации дифенилметилгидридсилана метанолом под действием катализаторов с Pt разной валентности, где 1 – Катализатор Спайера 4-х годичной выдержки (87% Pt^{II} и 13% Pt^{IV}); 2 – Катализатор Спайера свежеприготовленный (Pt^{IV}); 3 – Катализатор Карстедта (Pt^0); 4 – платиновая чернь (Pt^0)

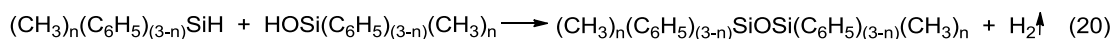
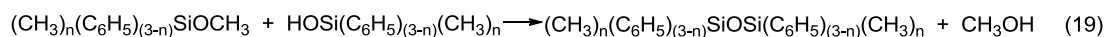
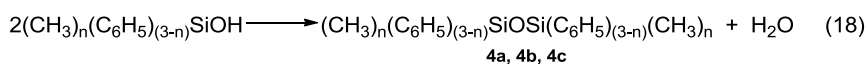
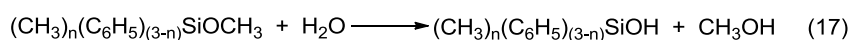
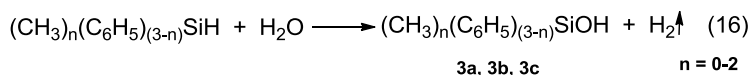
Анализ полученных результатов (рис. 12) показывает, что активности исходных арил(алкил)гидридсиланов $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$ и $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ к метоксилированию близки между собой. Если сравнить эффективные отрицательные заряды на атоме водорода у триарилсилана $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ и у арил(алкил)гидридсиланов $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$ и $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$, которые составляют значения -0.16 , -0.19 и -0.17 соответственно, то реакционная способность триарилсилана также должна быть близка к таковой для метилсодержащих соединений. В действительности, как видно из экспериментальных данных, при дегидроконденсации трифенилсилана метанолом его активность намного ниже, чем для моно- и дифенилпроизводных:



Такая низкая реакционная способность трифенилсилана обусловлена, очевидно, значительными стерическими препятствиями трёх фенильных заместителей.

За 5 ч дегидроконденсация диметилфенил- и дифенилметил-силанов метанолом достигала 99% и 95% соответственно, а образование соответствующих алкоксисиланов останавливалось на значениях 88% и 76%. Это связано с тем, что $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$ и $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ вступают реакцию дегидроконденсации с остаточной водой, содержащейся в растворителе и гидратированной в платинохлористоводородной кислоте, а образовавшиеся алкоксисиланы гидролизуются с образованием силанолов **3a** и **3b** по реакциям (16, 17). Они в дальнейшем подвергаются гомо- (18) и гетеро- (19) конденсации, а также дегидроконденсации с образованием симметричных дисилоксанов **4a** и **4b** по реакции (20).

Следует отметить, что в этих же условиях реакции максимальная конверсия трифенилсилана **1c** составила всего 16% .



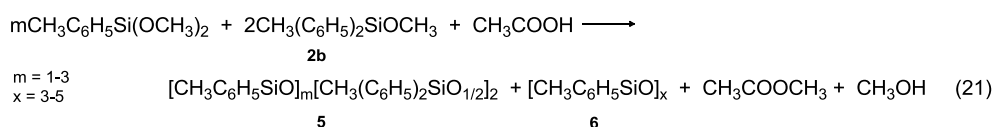
В дальнейшем исследование было направлено на определение каталитической активности Pt различных валентностей в реакциях дегидроконденсации (рис. 13).

Как видно из кинетических кривых, измеренных для дифенилметилсилана, наибольшей активностью обладает двухвалентная платина, а наименьшей платиновая чернь. Несмотря на то, что и в платиновой черни, и в составе КК платина имеет валентность «0», они проявляют разную активность. Скорей всего это связано с тем, что КК находится в гомогенной фазе и равномерно распределяется в реакционной массе, а платиновая чернь образует с реакционной массой гетерогенную систему.

При сравнении кривых **1** и **2** (рис. 13) видно, что по истечении 8 минут с начала реакции скорости расходования дифенилметилгидридсилана выравниваются. Это может происходить только при ускоренном восстановлении Pt^{IV} до Pt^{II} в составе свежеприготовленного катализатора во время дегидроконденсации, и замедленном процессе восстановления Pt^{II} до Pt^0 в составе обоих КСп, что в итоге приводит к выравниванию содержания Pt^{II} и Pt^0 в составе обоих катализаторов.

В четвёртом разделе второй главы описано применение в синтезе олигометилфенилсилоксанов с концевыми метил(фенил)силокси-группами алкоксисиланов **2a-c**, полученных дегидроконденсацией метил(фенил)гидридсиланов **1a-c**.

Так, для получения метил(фенил)олигосилоксанов $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]_2[\text{MePhSiO}]_m$, **5**, проводили АГПК метилфенилдиметоксисилана (МФДМОС) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ с продуктом $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$, **2b**, по схеме (21):



Продукты реакции (21) исследовали спектроскопией ЯМР на ядрах ^1H и ^{29}Si и методом ГЖХ. Сохранение соотношения интегральных интенсивностей протонов фенильных и метильных групп в спектрах ПМР исходной и конечной реакционных смесей равного 25:9 при $m = 1$; 30:12 при $m = 2$; и 35:15 при $m = 3$, свидетельствует о соответствии

этих групп в 1,1,3,5,5-пентафенил-1,3,5-триметилтрисилоксане (*MDM*) $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]_2[\text{MePhSiO}]$, 1,1,3,5,7,7-гексафенил-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксане (*MDDM*) $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]_2[\text{MePhSiO}]_2$ и 1,1,3,5,7,9,9-гептафенил-1,3,5,7,9-пентаметилпентасилоксане (*MDDDM*) $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]_2[\text{MePhSiO}]_3$, а также подтверждает их участие в стехиометрическом количестве в реакции АГПК. Достижение заданной степени конденсации продуктов реакции подтвердили наличием в спектрах лишь следовых количеств метокси-групп.

Анализы ГЖХ и ГХ-МС (табл. 2) продуктов **5** подтвердили, что дифенилметилметоксисилан в условиях АГПК по уравнению (21) подвергается гомоконденсации с образованием 1,3-диметилтетрафенилдисилоксана (*MM*). При $m = 1$ его выход наибольший. А при $m = 2$ увеличивается выход продукта *MDM*, и составляет 50%.

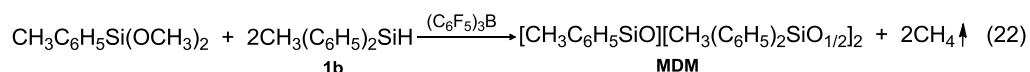
Таблица 2. Состав продуктов АГПК $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ и $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$, в %.

m	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	$[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3$	<i>MDM</i>	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4$	<i>MDDM</i>	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_5$	<i>MDDDM</i>
1	2,95	47,11	3,16	39,94	4,19	0,98	1,67	-
2	1,20	23,44	4,53	50,39	8,51	2,90	1,38	7,65
3	0,82	15,09	4,20	50,62	14,33	5,02	2,00	7,92

Результаты, полученные в ходе выполнения вышеуказанных исследований, использовали для получения жидкости ФМ-1 методом АГПК метилфенилдиметоксисилана и дифенилметилметоксисилана на опытной установке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», что подтверждает акт о внедрении от 18.10.2022г.

Эффективным оказалось применение высокоселективного катализатора трис(пентафторфенил)борана в реакции дегидроконденсации алкокси- и гидрокси-силанов с гидридсиланами с выделением алканов или воды, соответственно.

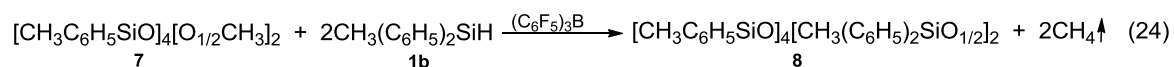
Учитывая это, дифенилметилсилан **1b** обрабатывали МФДМОС в присутствии каталитических количеств трис(пентафторфенил)борана по реакции (22):



Выход продукта *MDM*, вычисленный по интегральным интенсивностям спектра ЯМР ^{29}Si (рис. 14), составил 91%.

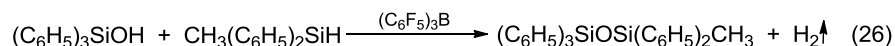
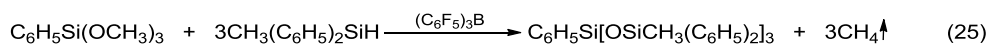
Соотношение протонов фенильных и метильных групп, найденных по интегральным интенсивностям соответствующих химических сдвигов на спектре ПМР, соответствует расчётному, и равен 2,8 (рис. 15). Практически полное отсутствие химических сдвигов $\text{H-Si}\equiv$ и $\text{H}_3\text{COSi}\equiv$ подтверждает полную конверсию силана **1b** и МФДМОС с образованием продукта *MDM*.

дегидроконденсацию дифенилметилсилана **1b** с олигомером **7** со средней степенью поликонденсации равной 76% ($n = 4$), полученным АГПК по реакции (23), под действием трис(пентафторфенил)борана (24).



Сравнительные анализы спектров ЯМР ^1H и ^{29}Si продуктов реакции (23) и (24) подтвердили полное замещение метокси-групп на дифенилметилсилокси-группы и постоянство количества циклосилоксанов (A_3 , A_4 , A_5), соответственно. Эти факты говорят о том, что силоксановый каркас в α , ω -диметоксиолигометилфенилсилоксанах в ходе реакции (24) не претерпевает никаких изменений, только соединение **2b** присоединяется в α и ω положение этих силоксанов с выделением метана.

Очень практичным и эффективным оказалось применение трис(пентафторфенил)борана в качестве катализатора дегидроконденсации метил(фенил)гидридсиланов с алкокси- (25) или гидрокси- (26) органосиланами.



В обоих случаях катализатор проявил исключительную селективность, что привело к образованию только трис-(дифенилметилсилокси)фенилсилана по реакции (25) с выходом 93,5% и несимметричного метилпентафенилдисилоксана по уравнению (26) с выходом 95,5%, что подтверждают анализы спектроскопии ЯМР ^{29}Si , ГЖХ и ГХ-МС (рис. 16 и 17).

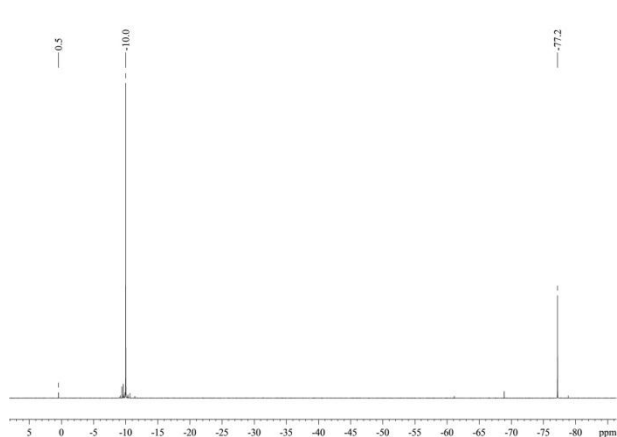


Рисунок 16. Спектр ЯМР ^{29}Si трис-(дифенилметилсилокси)фенилсилана
 $\delta = -10,0$ м.д. для $\text{MePh}_2\text{SiO}_{0,5}$;
 $\delta = -77,2$ м.д. для $\text{PhSiO}_{1,5}$

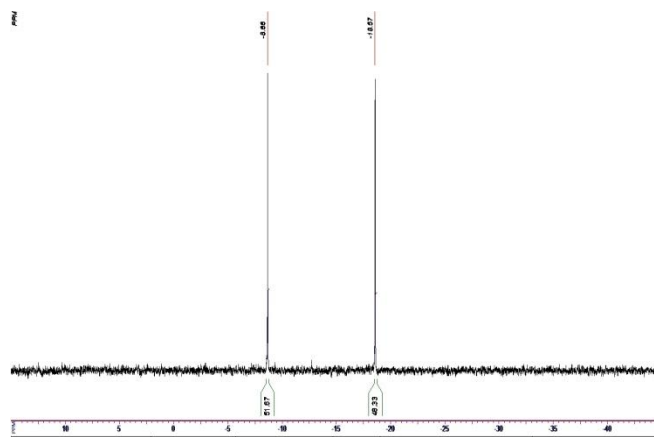
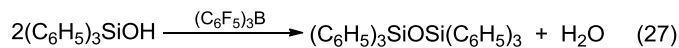


Рисунок 17. Спектр ЯМР ^{29}Si метилпентафенилдисилоксана
 $\delta = -8,7$ м.д. для $\text{MePh}_2\text{SiO}_{0,5}$;
 $\delta = -18,6$ м.д. для $\text{Ph}_3\text{SiO}_{0,5}$

Гексафенилдисилоксан, в продуктах реакции (26) обнаружен не был, хотя возможность его образования по реакции (27) теоретически не исключается.



Таким образом, мы ещё раз убедились, что трис(пентафторфенил)боран является высокоселективным катализатором дегидроконденсации гидридсиланов с алкокси- и гидроксисилоксанами и убеждены, что его высокая избирательность и селективность позволит в дальнейшем расширить его применение для синтеза разнообразных силоксанов различного состава и строения.

Результаты научных исследований проиллюстрированы схемой (рис. 18). С использованием $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были изучены механизмы трансформаций гексагидрата платинохлористоводородной кислоты в спирте, высшем алкене и винилсилоксане, исследованы составы КК и КСп и их применение для синтеза метил(фенил)алкоксисиланов под действием спирта на соответствующие гидридсиланы.

Гексагидрат платинохлористоводородной кислоты кипячением в этаноле трансформировали в наноразмерные частицы платины, которые смешали с *QM*-смолами и получили катализатор гидросилилирования, который успешно использовали для полимеризации систем, содержащих винил- и гидрид-силильные группы.

Метил(фенил)алкоксисиланы методом АПК превратили в метил(фенил)олигосилоксаны, такие как метил(фенил)дисилоксаны, жидкости ФМ-1, ФМ-2, ПФМС с различной длиной силоксановой цепи и др.

С применением высокоселективного катализатора дегидроконденсации трис(пентафторфенил)борана из смеси различных алкокси- и гидроксисиланов с гидридсиланами получили метил(фенил)олигосилоксаны заданного состава и строения с большими выходами.

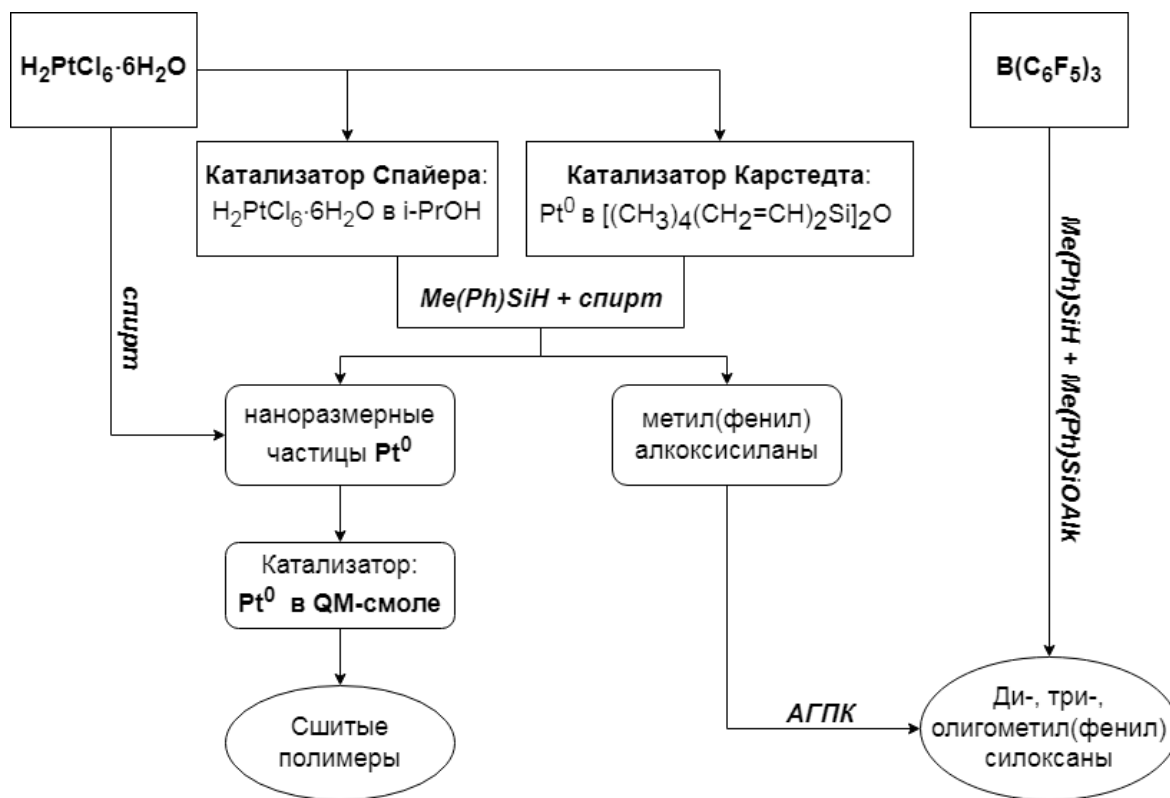


Рисунок 18. Схема, обобщающая результаты научной работы

Третья глава описывает методические подробности экспериментов и разработанные технологии получения целевых продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Методами спектроскопии ЯМР, ГЖХ, ГХ-МС и ИК спектроскопией детально изучены трансформации, протекающие в хлоридах платины в среде октанола-2, главными из которых являются процессы восстановления $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II} \rightarrow Pt^0$ и образования 2-хлороктана по нескольким механизмам, а в присутствии триметилхлорсилана, как водоотнимающего агента, наблюдается элиминирование из его молекулы метильных групп.

2. В системе $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O - 1,1,3,3$ -тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан в присутствии этанола протекают взаимосвязанные процессы восстановления Pt^{IV} спиртом, гидрохлорирования винильных групп с превращением их в β -хлорэтильные, элиминирования из последних этилена, а также гидролитическая поликонденсация образующихся хлорсиланов до диметилциклосилоксанов с перестраиванием силоксановой цепи.

3. Найден способ применения частично дезактивированных КСп и КК. Впервые получен катализатор гидросилилирования, представляющий собой стабилизированные триорганосилоксанами наноразмерные частицы Pt⁰.

4. Подробно изучена реакция дегидроконденсации арил(алкил)гидросилоксанов с метанолом под действием катализаторов, содержащих платину различной валентности, и установлено, что реакционная способность к метанолизу падает в ряду C₆H₅(CH₃)₂SiH > CH₃(C₆H₅)₂SiH > (C₆H₅)₃SiH, а наибольшую активность в рассматриваемой реакции проявляет катализатор, содержащий в своём составе Pt^{II}.

5. Разработаны новые эффективные способы получения олигометил(фенил)силоксанов линейной и разветвлённой структуры с регулируемой длиной цепи ацидогидролитической поликонденсацией метилфенилдиметоксисилана в различных условиях. Показана перспективность использования трис(пентафторфенил)борана для синтеза высших метилфенилсилоксановых жидкостей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Климова, Н.В. Дегидроконденсация арил(алкил)гидросилоксанов с метанолом / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] // Химия и технология органических веществ. – 2020. – № 4 (16). – С. 4-14. – doi: 10.54468/25876724_2020_4_4.

2. Klimova, N.V. Processes in H₂PtCl₆·6H₂O – Solvent Systems. Part I: Alcohol Solutions / N.V. Klimova, A.G. Ivanov, A.V. Lebedev [et al.] // Dokl. Chem. – 2022. – Vol. 504. – P. 88-91. – doi: 10.1134/S0012500822600122.

3. Klimova, N.V. Processes in H₂PtCl₆·6H₂O – Solvent Systems. Part 2: Methylvinylsiloxane Solutions / N.V. Klimova, A.G. Ivanov, A.V. Lebedev [et al.] // Doklady Chemistry. – 2022. – Vol. 506, № 2. – P. 216-222. – doi: 10.1134/S0012500822600377.

4. Климова, Н.В. Перспективные технологии получения олигомерных метил(фенил)силоксанов / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2023. – Т. 9, № 3. – С. 55-62. – doi: 10.32864/polymmattech-2023-9-3-55-62.

5. Патент RU 2687736 C1, МПК C07F 7/08, C07F 7/18. Способ получения симметричных метилфенилдисилоксанов и гексафенилдисилоксана дегидроконденсацией триорганосилоксанов / Н. В. Климова, А.Г. Иванов, М.Г. Кузнецова [и др.]; № 2018146589; заявл. 26.12.2018; опубл. 16.05.2019; Бюл. № 14.

6. Патент RU 2799051 C1, МПК B01G 23/42, B01G 21/08, B01G 37/04, B01G 31/16. Способ получения катализатора гидросилилирования / П.А. Стороженко, Н. В.

Климова, А.Г. Иванов [и др.]; № 2022131273; заявл. 30.11.2022; опубл. 03.07.2023; Бюл. № 19.

Тезисы докладов:

1. Klimova, N.V. Methanolysis of aryl(alkyl)hydrosilanes and ahpс of their dehydrocondensation products / N.V. Klimova, A.G. Ivanov, M.G. Kuznetsova [et al.] // Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019: International conference. – Moscow, 2019. – P. 176.
2. Климова, Н.В. Получение метилфенил- и трифенилалкоксисиланов дегидроконденсацией триорганосиланов / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, М.Г. Кузнецова // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. – Т. 2а. – С. 247.
3. Климова, Н.В. Ацидогидролитическая сополиконденсация метилфенил- и дифенилметилметоксисиланов / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции молодых учёных «Инновационные материалы и технологии – 2020». – Минск, 2020. – С. 319-320.
4. Климова, Н.В. Синтез олигометилфенилсилоксанов ацидогидролитической сополиконденсацией $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ и $\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{SiOMe}$ ($n=0-2$) / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] // Тезисы докладов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры – 2020». – Москва, 2020. – С. 471.
5. Klimova, N.V. Oxidation of octanol-2 with platinumchloric acid / N.V. Klimova, A.G. Ivanov, A.V. Lebedev [et al.] // Тезисы докладов XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». – Санкт-Петербург, 2021. – С. 254.
6. Климова, Н.В. Коллоидная Pt^0 – гетерогенный катализатор гидросилилирования / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ, 2022. – С. 346.
7. Климова, Н.В. Синтез метилпентафенилдисилоксана / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] // Тезисы докладов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2022». – Суздаль, 2022. – Т. 2. – С. 33.

Автор выражает благодарность коллегам по АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», принимавшим участие в этой работе: академику РАН, доктору химических наук П.А. Стороженко; научному руководителю, доктору химических наук А.В. Лебедеву; старшему научному сотруднику лаборатории 17, кандидату химических наук А.Г. Иванову за полезные консультации и неоценимое участие в написании диссертации; начальнику комплекса цеха 17, кандидату технических наук Б.Е. Кожевникову за поддержку в научной деятельности и помощь в обеспечении сырьём; начальнику лаборатории 16 С.Н. Нацюку за содействие в написании работы; начальнику лаборатории 61, кандидату химических наук А.А. Грачеву за предоставление метил(фенил)гидридсиланов; старшему научному сотруднику лаборатории 3 М.Г. Кузнецовой за измерение и интерпретацию спектров ЯМР; начальнику сектора хроматографии лаборатории 1, кандидату химических наук Т.И. Шулятьевой за оперативный анализ результатов экспериментов методом ГЖХ; ведущему научному сотруднику лаборатории 1, кандидату химических наук А.М. Филиппову за измерение и интерпретацию масс-спектров; старшему научному сотруднику лаборатории 1 О.А. Манохиной за анализ и измерение размера частиц.