

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Климовой Наталии Владимировны на тему: «ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ХЛОРИДОВ ПЛАТИНЫ В СПИРТОВЫХ И ВИНИЛСИЛОКСАНОВЫХ РАСТВОРАХ. СИНТЕЗ ФЕНИЛ(МЕТИЛ)ОЛИГОСИЛОКСАНОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

Специалист-исследователь, технолог-практик, аспирант и магистр-химик, работающий в области кремнийорганических соединений, имеет на полке среди своих реактивов небольшую склянку с раствором катализатора Спайера или Карстеда, необходимых для проведения тех или иных, катализируемых ими важнейших реакций, с целью получения кремнийсодержащих мономеров или отверждения подобных композиций. Однако при поиске литературы по данной теме до настоящего времени сведения о механизме функционирования указанных катализаторов разрознены и отчасти противоречивы. Особенно интересны причины снижения их каталитической активности во времени, равно как и способы утилизации дезактивированных дорогостоящих катализаторов. Учитывая вышесказанное, в том числе возможность применения дезактивированных катализаторов в синтезе востребованных и труднодоступных кремнийорганических мономеров и олигомеров, можно с уверенностью констатировать актуальность представленной к защите диссертации.

Диссертантом проведена большая, теоретическая и практически значимая работа по изучению трансформации хлоридов платины, в первую очередь промышленно доступного гексагидрата платинохлористоводородной кислоты в спиртовых (этанол, изопропанол, октанол-2) и винилсилоксановых (на примере симметричного тетраметилдивинилдисилоксана) средах. Исходя из анализа

литературы, потребностей современной химии и назревшей необходимости реактивации платиновых катализаторов соискателем сформулированы основные цели и направления работы:

- 1) найти способы применения частично дезактивированных катализаторов Спайера и Карстеда;
- 2) разработать селективный платиносодержащий катализатор гидросилилирования, который активируется только под действием тепла, обеспечивая тем самым возможность введения его в систему на стадии подготовки композиции;
- 3) разработать малозатратный, технологически простой, удовлетворяющий требованиям «зелёной химии», способ получения ди-, три- и олиго-фенил(метил)силоксанов с использованием платиновых катализаторов.

Для достижения вышеуказанных целей были поставлены и полностью решены следующие задачи:

- изучены процессы, протекающие в системах: гексагидрат платинохлористоводородной кислоты в спирте, высшем алкене и винилсилоксане;
- исследована совместимость наноразмерных частиц платины с триорганосилилсиликатами и изменение каталитической активности этой системы во времени в реакции гидросилилирования;
- апробированы различные платиновые катализаторы в реакции дегидроконденсации для превращения фенил(метил)гидридсиланов в алкоксисиланы под действием спирта;
- изучены возможность применения наноразмерных частиц платины, образующихся в ходе дегидроконденсации, после их стабилизации триорганосилилсиликатами, в качестве катализатора гидросилилирования;
- исследованы состав ди-, три- и олиго-фенил(метил)силоксанов с концевыми алкокси-группами, полученных методом ацидогидролитической поликонденсации метилфенилдиалкоксисилана, с перспективой их

использования для синтеза промышленно востребованных фенил(метил)силоксановых жидкостей;

- апробированы другие элементоорганические вещества, конкретно трис(пентафторфенил)боран в качестве катализатора дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксисиланами и силоксанами.

Научная новизна представленной работы многогранна. Отмечу из большого ряда главные достижения:

1. Доказано, что в присутствии хлоридов платины (IV) и (II) под действием хлористого водорода, образующегося в процессе их восстановления спиртом, октанол-2 полностью превращается в 2-хлороктан; октен-2 без остатка гидрохлорируется с образованием 2-хлороктана; винильные группы в тетраметилдивинилдисилоксане гидрохлорируются до β -хлорэтильных групп, которые в свою очередь подвергаются β -элиминированию с образованием этилена и хлорсилильных групп.

2. Установлено, что хлориды платины промотируют перестраивание силоксанового каркаса метилвинилсилоксана и гексаметилдисилоксана.

3. Впервые наноразмерные частицы платины стабилизированы триорганосилилсиликатами.

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

5. С применением метода ацидогидролитической поликонденсации смеси фенил(метил)метоксисиланов и использованием трис(пентафторфенил)борана в качестве катализатора дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксисиланами получен с высоким выходом 1,1,3,5,5-пентафенил-1,3,5-триметилтрисилоксан – важнейший компонент труднодоступной высоковакуумной жидкости ФМ-1.

Практическая значимость представленной диссертационной работы заключается в первую очередь в разработке способов реактивации

катализаторов Спайера и Карстеда. Во-вторых, апробирование опытно-промышленного использования стабилизированных триорганосилилсиликатами наноразмерных частиц платины для отверждения компаундов СИЭЛ, содержащих винилсилильную и гидридсилановую группы, реакцией гидросилилирования, позволило обнулить ранее неизбежные побочные реакции, такие как, дегидроконденсация гидридсилоксанов, гидрохлорирование винильных групп, β -элиминирование хлорэтильных групп и гидролитическая поликонденсация хлорсилоксанов, приводящих к выделению водорода, этилена и хлористого водорода соответственно. Исключение побочных процессов позволило получать 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. В-третьих, 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. И, наконец, фенил(метил)гидридсиланы 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 только с низким выходом. Основные области применения фенилметилсилоксановых жидкостей известны и 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 в микроэлектронной промышленности.

Автором осуществлена многоплановая и очень кропотливая работа. Личный вклад автора очевиден: от формулирования целей и теоретического обоснования задач работы до синтеза всех соединений и апробации результатов на опытно-промышленном уровне.

Обоснованность и достоверность выводов базируются на широком использовании современных физико-химических методов исследования, на полной воспроизводимости результатов проведенного научного исследования. Кроме того, необходимо отметить широту проработки экспериментального материала, комплексность, завершенность работы в целом.

Необходимо отметить также понятный язык и стиль изложения материала диссертации, который отличается информативностью и лёгкостью прочтения.

Научные результаты диссертационной работы Климовой Н.В. обладают существенной новизной и представляют интерес для специалистов, работающих в области химии кремнийорганических соединений и элементоорганических катализаторов.

Следует отметить основательно проработанный и написанный литературный обзор, обобщающий исторические и современные представления о химии платиновых катализаторов и их применении, а также экспериментальную часть диссертации, которая свидетельствует о тщательности выполнения исследований, достоверности полученных результатов и, в конечном счёте, о высокой профессиональной подготовке диссертанта.

Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, включает 9 таблиц, 26 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, базирующегося на 189 ссылках, 4 подразделов обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и

приложения. Практическое использование полученных результатов подтверждено актом внедрения.

Автореферат изложен на 24 страницах, включает 18 рисунков, 3 таблицы, и состоит из разделов «Общая характеристика работы», «Содержание работы», выводов, списка публикаций по результатам работы, содержащего 4 статьи в рецензируемых научных журналах, определённых ВАК, 2 патента на изобретение новых способов получения симметричных метилфенилдисилоксанов и гексафенилдисилоксана дегидроконденсацией триорганосиланов и катализатора гидросилилирования, 7 тезисов докладов на отечественных и международных конференциях. Текст автореферата полностью отражает основное содержание диссертационной работы и выводы диссертации. Следует отметить высокое качество оформления автореферата, полностью отражающего все основные аспекты диссертации, а также печатный материал по её теме.

Замечаний принципиального характера по научной работе у меня нет.

Можно отметить лишь некоторые малосущественные недостатки:

- 1) На стр. 8 при констатации научной новизны не пояснено, откуда берётся триметилсилокси-группа;
- 2) Традиционное обозначение силоксанов, как соединений с М- и D-звеньями в настоящей диссертации усложняет прочтение, возможно лучше была бы простая последовательная нумерация соединений;
- 3) На стр. 32 в описываемой структуре атом платины трехкоординационный. Так ли это на самом деле? Вызывает сомнение.
- 4) На стр. 52 неудачно обозначены производные фурфурола.

Мелкие замечания никоим образом не снижают многочисленных достоинств представленной диссертации. Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором решена

актуальная, интересная и практически важная задача по изучению трансформаций хлоридов платины в спиртовых и винилсилоксановых растворах, завершившаяся разработкой новых катализаторов гидросилилирования новых подходов к получению востребованных фенил(метил)олигосилоксанов.

В свете изложенного считаю, что диссертационная работа Климовой Н.В. «Химические трансформации хлоридов платины в спиртовых и винилсилоксановых растворах. Синтез фенил(метил)олигосилоксанов» по научной значимости и практической ценности, обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, достоверности и новизне полностью отвечает всем требованиям, обозначенным в пп. 9-14 Положения ВАК о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (в редакции от 26.01.2023). Автор диссертации Климова Наталия Владимировна полностью заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений» (химические науки).

Официальный оппонент

Директор научно-исследовательского центра ПАО «Химпром», кандидат химических наук по специальности 02.00.08 - «Химия элементоорганических соединений», доцент, заслуженный химик Российской Федерации

Ефимов Юрий Тимофеевич

Адрес ПАО «Химпром»: 429965, Россия, Чувашская Республика, г. Новочебоксарск, ул. Промышленная, д. 101,

Телефон: +7 927-667-61-14,

e-mail: efimov@himprom.com

Подпись Юрия Тимофеевича Ефимова заверяю:

«26» 12 2023г.

Директор по производству
ПАО «Химпром»
Юрий Тимофеевич Ефимов

