

О Т З Ы В
официального оппонента
на работу *Климовой Натальи Владимировны*
по теме «Химические трансформации хлоридов платины в спиртовых и винилсиликсановых растворах. Синтез фенил(метил)олигосиликанов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.8 - Химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа Климовой Н.В. посвящена исследованию нескольких проблем современной химии кремнийорганических соединений, а именно изучению: (1) реакций гексагидрата платинохлористоводородной кислоты со спиртами, высшими олефинами, trimetilхлорсиланом и тетравинилдиметилдисиликаном, (2) реакции гидросилирирования олефинов, (3) дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с метиловым спиртом, (4) реакций фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксисиланами и силоксанами, а также (5) ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) метилфенилдиалкоксисилана. Большинство этих реакций до начала работы Натальи Владимировны были изучены недостаточно полно, что, несомненно, определяет большую актуальность исследования, выполненного соискателем.

Работа Климовой Н.В. построена по традиционной схеме и включает следующие основные разделы: введение; литературный обзор; раздел, посвященный описанию основных результатов работы и их интерпретации; экспериментальную часть; а также заключительный раздел, содержащий основные выводы из проведенных исследований.

Вводный раздел и литературный обзор обосновывают необходимость проведения исследования. Подробно изучена основная литература по теме диссертации. В том числе подробно рассмотрена химия комплексов хлоридов платины и их применение в химии кремнийорганических соединений, включая информацию о строении и составе спиртовых растворов платинохлористоводородной кислоты, а также платиносодержащих сред, в которых атом металла (или атомы металлов платиновых кластеров) стабилизированы координацией с различными олефиновыми лигандами, включая винилсиликсановые лигандаe. Кроме того, соискатель уделила внимание анализу литературы по гидрохлорированию винилсилильных фрагментов и β -эlimинированию с участием β -хлорэтильных групп при атоме кремния. Следует отметить, что этот небольшой (всего 3 страницы) подраздел 1.3 было бы логичнее интегрировать в состав следующего раздела диссертации – Обсуждение результатов, поскольку указанные превращения протекают без участия комплексов платины, химии которых, на самом деле, посвящен раздел 1

Литературного обзора. Наконец, вторую часть обзора Наталья Владимировна посвятила ранним исследованиям различных вариантов реакции дегидроконденсации с участием арил(алкил)гидридосиланов. В подразделе 2.1 соискатель подробно рассматривает реакции гидридосиланов со спиртами и аналогичными соединениями, катализируемыми комплексами платины, которые сопровождаются образованием соответствующих алcoxисиланов и молекулярного водорода. В подразделе 2.2 Наталья Владимировна рассматривает катализируемую сильной кислотой Льюиса - трис(пентафторфенил)бораном - реакцию гидридосиланов с алcoxисиланами, которая является удобным инструментом в синтетической кремнийорганической химии, важной в том числе для селективного синтеза несимметричных силоксанов. В качестве общего замечания по Литературному обзору можно упомянуть иногда неудачно подобранные термины, например, “в квадратно-плоскостных комплексах” (стр. 17), “высокий транс-эффект” (стр. 17), “высокопольный сдвиг” (стр. 18), “спектроскопией ЯМР ^{195}Pt ” (стр. 20, а также аналогичные выражения далее по тексту), “химический сдвиг... имел резонансы сигналов ^{195}Pt ($\delta = 2453$ м.д.)”, “гидридному перемещению α -атома водорода” (стр. 24) и некоторые другие. Хотя набор проблем, которых диссертант касается в литературном обзоре, кажется достаточно “пестрым”, тем не менее, все эти вопросы получили должное развитие в следующих разделах диссертации. Поэтому при анализе основных результатов работы мне часто приходилось обращаться к литературному обзору. Оценивая обзор литературы в целом, отмечу, что он дает исчерпывающую информацию по заявленным темам, составлен на хорошем профессиональном уровне, полностью раскрывает поставленную задачу и гармонично сочетается с последующими разделами диссертации. Важным, с моей точки зрения, является подраздел 3 “Заключение из литературного обзора”, в котором соискатель делает выводы из Литературного обзора, расставляет приоритеты и формулирует задачи, которые предполагает решить в своем исследовании, результаты которого подробно описаны в последующих разделах диссертации.

Обсуждение результатов (глава 2) состоит из 4-х разделов. Первый раздел посвящен исследованию процессов, протекающих в растворах $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в октаноле-2, являющегося основой традиционного катализатора Спайера для гидросилирирования олефинов. Было показано, что в изученных условиях платинохлористоводородная кислота способна количественно окислять октанол-2 до соответствующего кетона, образуя соединение Pt(II) – предположительно H_2PtCl_4 , которое далее частично (на ок. 30%) окисляет вторую молекулу спирта до октанона-2, образуя при этом платиновую чернь. Кроме того, было показано, что в изученных условиях при введении стехиометрического

количества олефина наблюдается количественное образование продукта его гидрохлорирования, т.е. соответствующего алкилхлорида. Наконец, оказалось, что в присутствии Me_3SiCl образующиеся соединения платины вызывают деметилирование Me_3Si -групп с образованием, в конечном счете, линейных и циклических олигодиметилсилоксанов. Следует отметить, что этот сложный набор превращений может протекать в условиях, в которых обычно протекает гидросилирирование олефинов. Это дополнительно подчеркивает большую актуальность и практическую значимость проведенного исследования, описанного в данном разделе диссертации. Еще большее научное и практическое значение имеет результат, полученный соискателем, связанный с возможностью стабилизации образующихся в результате восстановления платинохлористоводородной кислоты наночастиц платины в матрице QM-смол, что позволяет получить стабильные и высокоэффективные катализаторы гидросилирирования олефинов, потенциально пригодные для отверждения кремнийорганических каучуков и компаундов, имеющих широкое применение в современных промышленности и быту.

В качестве замечания по первому разделу Обсуждения результатов следует упомянуть следующее. Для обезвоженных комплексных кислот платины в уравнениях приводятся формулы H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 , хотя непонятно могут ли такие соединения существовать (устойчивы ли) в несольватированной форме при комнатной или близкой к ней температуре.

Второй раздел Обсуждения результатов посвящен исследованию процессов, протекающих в растворах платинохлористоводородной кислоты в присутствии тетравинилдиметилдисилоксана – основы широко известного катализатора Карстеда для гидросилирирования олефинов. Оказалось, что в изученных условиях в присутствии спиртов происходит восстановление Pt(IV) до Pt(II) и далее до Pt(0) , а в присутствии тетравинилдиметилдисилоксана происходит его гидрохлорирование с последующим отщеплением этилена из $\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ фрагментов с образованием соединений с SiMe_2Cl группами, дальнейший гидролиз которых приводит к образованию соответствующих олигодиметилсилоксанов. В ходе этого исследования получен еще один важный практический результат. Было показано, что наночастицы платины, полученные восстановлением $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ этанолом, образуют с триметилсилилатом устойчивый комплекс, являющийся эффективным катализатором гидросилирирования олефинов при высоких температурах ($\sim 180^\circ\text{C}$).

В качестве замечания по второму разделу Обсуждения результатов следует упомянуть следующее. На стр. 76 автор говорит о перспективах использования наноразмерных частиц платины, а затем плавно переходит к обсуждению образования комплексов Pt(0) с силоксанами, и далее показывает, что комплексы Pt(0) с силоксанами высокоэффективны в реакции гидросилилирования. Наверное, лучше разделить эти два типа катализаторов, а не смешивать все в одну кучу. Автор в нескольких местах текста явно путает два термина: наноразмерные частицы платины [в первом приближении равно кластеры Pt(0)] и комплексы Pt(0) [хотя такие комплексы и могут быть кластерами, но формулы, показанные на Рисунке 11 на стр. 76 и в уравнении 77 на стр. 78 нельзя никак отнести к кластерному комплексу и реакции с его участием, соответственно].

Третий раздел Обсуждения результатов посвящен исследованию реакций дегидроконденсации фенил(метил)гидридосиланов. Климовой Н.В. было показано, что фенилсодержащие гидридосиланы состава $\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{SiH}$ реагируют с метанолом в присутствии катализатора Спайера или катализатора Карстеда в среде 1,4-диоксана с образованием соответствующего метоксисилана, $\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{SiOMe}$, и молекулярного водорода. Эта реакция легко протекает с участием PhMe_2SiH и Ph_2MeSiH , но идет гораздо медленнее для стерически затрудненного субстрата – Ph_3SiH . Причем, активным катализатором этой реакции, по-видимому, являются соединения Pt(II) [возможно и соединения Pt(IV), хотя вероятно после их восстановления до Pt(II)], а производные Pt(0) значительно менее активны. Это очень важное наблюдение говорит о больших перспективах использования катализатора Карстеда и наночастиц платины для селективного гидросилилирования олефинов, поскольку эти катализаторы в существенно меньшей степени способствуют протеканию побочной дегидроконденсации гидридосиланов в условиях реакции гидросилилирования.

Далее Наталья Владимировна описывает результаты исследований реакций Ph_2MeSiH с $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ и Ph_3SiOH в присутствии в качестве катализатора одной из наиболее сильных из известных органических кислот Льюиса – $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$. Реакция с трифенилсиланолом дает соответствующий продукт дегидроконденсации и сопровождается выделением молекулярного водорода. Реакция фенилтриметоксисилана с 3 экв. Ph_2MeSiH приводит к более неожиданному результату – происходит замещение трех метильных групп на фрагменты Ph_2MeSi и выделяется метан. Следует отметить, что автор диссертации ошибочно называет этот процесс реакцией дегидроконденсации, поскольку он не сопровождается “эlimинированием” двух атомов водорода, но

выделяется метан. Дополнительным недостатком этого раздела является приведенное на стр. 79 уравнение 78-83. Наверное, это опечатка, иначе не понятно, почему одному уравнению выделено сразу 6 номеров. По общепринятым правилам любому уравнению должен присваиваться один номер.

Наконец, в четвертом разделе Обсуждения результатов Климова Н.В. описывает результаты исследований ацидогидролитической поликонденсации алкоксисиланов и силоксанов. В соответствии с этим методом обычно смесь различных алкоксисиланов обрабатывают ледяной уксусной кислотой в присутствии каталитического количества сильной минеральной кислоты (например, серной кислоты), что сначала сопровождается образованием органоацетатов кремния, которые затем вступают в реакцию переэтерификации с подходящим алкоксисиланом с образованием эфира уксусной кислоты и соответствующего органодисилоксана. Последующие за этим превращения позволяют получить ценные силоксановые продукты селективно и с высоким выходом. Сискатель убедительно продемонстрировала практическую важность этого результата, поскольку, используя этот метод, Наталии Владимировне удалось разработать новый и эффективный способ получения жидкости ФМ-1 по методу АГПК с участием метилфенилдиметоксисилана и дифенилметилметоксисилана. Более того, этот метод был успешно опробован на опытной установке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», что подтверждает акт о внедрении от 18.10.2022г. Это дополнительно подтверждает большое практическое значение диссертации, представленной к защите.

Следует отметить, что в этом разделе Наталия Владимировна начинает использовать нетипичные сокращения в химических формулах "с дробными атомами кислорода", которые не являются общепринятыми и иногда сбивают с толку. Например, в подписи к рисунку 16 дается отнесение резонансного сигнала атома ^{28}Si для фрагмента $\text{PhSiO}_{1,5}$ в трис(дифенилметилсилокси)фенилсилане. Даже обладая большим воображением очень трудно понять, что означает фрагмент $\text{PhSiO}_{1,5}$. И такое неоднозначное и неправильное написание формул молекул и их фрагментов соискатель использует далее по тексту диссертации. Кроме того, в тексте диссертации недостаточно пояснен алгоритм установления строения трис(дифенилметилсилокси)фенилсилана. Рисунок масс-спектра дан с плохим разрешением (рис. 17) при отсутствии описания этого масс-спектра в тексте, а на основании спектра ЯМР на ядрах ^{29}Si (рис. 16) (спектр ЯМР на ядрах ^1H нигде не приведен и не описан, хотя в экспериментальной части указано, что его регистрировали) однозначные выводы сделать очень трудно. Кстати, в экспериментальной

части, в описании синтеза этого соединения (стр. 113) говорится о наблюдавшемся интенсивном выделении газа - водорода, хотя по уравнению 90 должен был выделяться метан. При этом я не ставлю под сомнение вывод об успешном осуществлении этой реакции и образовании трис(дифенилметилсилокси)фенилсилана хотя бы потому, что аналогичные реакции с выделением метана и образованием Si-O-Si связи в присутствии в качестве катализатора сильной кислоты Льюиса - $B(C_6F_5)_3$ - описаны в химической литературе.

Экспериментальная часть диссертации изложена в классическом стиле и включает подробное описание проведенных экспериментов, результатов аналитических и физико-химических исследований. Автор свободно ориентируется в современных методах физико-химических исследований, а также квалифицированно интерпретирует результаты этих исследований. Достоверность и высокое качество экспериментальных результатов сомнения не вызывают. Это, в свою очередь, обуславливает корректность интерпретации результатов и достоверность основных выводов работы.

Список литературы в диссертации достаточно полный и охватывает литературу за большой период времени, включая статьи в журналах за последние годы. Вместе с тем, хотя для большинства журналов приведены полные названия, для Журнала общей химии указано ЖОХ (аналогично ХГС). Для Journal of Organometallic Chemistry указано J. Organometall. Chem. (например, ссылка 121), а в ссылке 131 название этого журнала указано полностью. Аналогично для J. Am. Chem. Soc. и J. Org. Chem. - в одних местах использовано полное название журнала, а в других местах - сокращенное. Кроме этого, отсутствует единообразное использование строчных и прописных букв в названиях журналов и названиях статей.

Таким образом, следует отметить, что диссертация Климовой Наталии Владимировны является цельным и законченным исследованием, которое вносит существенный вклад в химию элементоорганических соединений, а также гомогенный катализ. Выявленные замечания не являются существенными и не оказывают существенного влияния на общее благоприятное впечатление от работы. По своему научному значению и новизне, большой практической ценности, объему работы, характеру представления фактического материала, достоверности результатов и выводов, а также полноте опубликования результатов работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.8 - Химия элементоорганических соединений, а также всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук.

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

Воскобойников
Александр Зельманович

26.12.2023

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
Телефон: +7(903)7216593
E-mail: voskoboy@med.chem.msu.ru

