

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. Директора ИОХ РАН

д.х.н., член-корреспондент РАН

А.О. Терентьев

Явоя

2024 г.



18.01.2024
№ 12104-16/2171-01

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Климовой Наталии Владимировны
«Химические трансформации хлоридов платины в спиртовых и винилсиликсановых растворах. Синтез фенил(метил)олигосилоксанов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Реакция гидросилирирования пользуется большой популярностью как эффективный метод синтеза разнообразных мономерных, олигомерных и полимерных карбофункциональных кремнийорганических соединений.

Современные исследователи во многих странах заняты поиском катализитических систем, позволяющих влиять на скорость и направление протекания процесса гидросилирирования в зависимости от конкретных условий.

Диссертационная работа Климовой Н. В. посвящена изучению и экспериментальному подтверждению химических трансформаций хлоридов платины в спиртовых (этанол, изопропанол, октанол-2) и винилсиликсановых (симметричный тетраметилдивинилдисилоксан) средах. Полученные экспериментальные данные внесли ясность в механизм процессов, протекающих в широко применяемых на практике платиновых катализаторах Спайера и Карстеда. Это позволило определить возможность эффективного применения этих катализаторов при снижении их катализитической активности во времени. Диссидентом было показано, что активной основой новых

катализаторов становится коллоидная платина нулевой валентности. Полученные результаты успешно применены при изготовлении отверждаемых при температуре кремнийорганических композиций, типа СИЭЛ, содержащих гидридсилильные и винилсилоксановые группировки.

Другим направлением использования обнаруженных закономерностей поведения платиносодержащих катализаторов стал синтез алкоксисиланов из соответствующих гидридсиланов и спиртов и их последующее применение в реакциях ацидогидролитической поликонденсации, приводящих к получению труднодоступных метил(фенил)олигосилоксанов, выход которых доведён до значений, превышающих 95% от теоретического.

Учитывая вышесказанное, диссертационная работа Климовой Н.В., несомненно, является очень важной и актуальной.

Основное содержание диссертации

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, списка сокращений, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, включает 9 таблиц и 26 рисунков. Список цитируемой литературы включает 189 наименований.

По результатам рассмотрения представленной диссертации, автореферата, а также основных публикаций по теме диссертационного исследования определено следующее:

Во введении автор даёт обоснование актуальности выбранной темы исследования, формулирует цели и задачи работы, её научную новизну и практическую значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён подробный анализ научной литературы по тематике диссертации. Литературные данные свидетельствуют о чрезвычайно важной роли комплексов и наноразмерных частиц платины в качестве катализаторов в важнейших синтетических методах получения и модификации кремнийорганических соединений, а также подробно описывают реакции

дегидроконденсации арил(алкил)гидридосиланов, катализируемые хлоридами платины и трис(пентафторфенил)бораном.

Результаты исследований диссертанта 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 детально изучены трансформации гексагидрата платинохлористоводородной кислоты, протекающие в спиртовых растворах. Из них следует, что образование октена-1 и октена-2 реакцией дегидратации октанола-2 под действием $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ не наблюдается, продуктами трансформации являются 2-хлороктан, октан-2-он и хлористый водород. Во втором разделе приведён разбор окислительно-восстановительных процессов, протекающих в системе $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O - 1,1,3,3$ -тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан. Результаты исследований диссертанта продемонстрировали, что четырёх- и двухвалентная Pt в этой системе восстанавливается до нуля, винильные группы гидрохлорируются с последующим их β -элиминированием, а образующиеся хлорсиланы подвергаются дальнейшей гидролитической поликонденсации, образуя диметилцикlosилоксаны, и запускают процесс перестройки силоксановой цепи. Далее описан способ получения, строение и практическое применение катализатора гидросилилирования, представляющего собой стабилизированные триорганосилилсиликатами (QM -смолы) наноразмерные частицы Pt нулевой валентности. Третий и четвёртый разделы посвящены реакции дегидроконденсации фенилсодержащих гидридосиланов стехиометрическим количеством метанола в присутствии частично дезактивированных платиновых катализаторов, и разработанным на основе нового способа получения олигометил(фенил)силоксанов линейной и разветвлённой структуры ацидогидролитической поликонденсацией и с использованием трис(пентафторфенил)борана. В заключении диссертации результаты научных исследований проиллюстрированы наглядной схемой.

Третья глава содержит описание исходных реагентов, методические подробности экспериментов и разработанные технологии получения целевых продуктов.

Завершают диссертацию **выводы и список литературы** (189 ссылок).

Научная новизна исследования

В представленном диссертационном исследовании впервые:

1. Доказано, что в присутствии хлоридов платины Pt^{IV} и Pt^{II} под действием хлористого водорода, образующегося при восстановлении хлорида Pt^{IV} → Pt^{II} → Pt⁰ 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-эlimинированию с образованием этилена и хлорсилильных групп;
- один из трёх метильных заместителей в trimetilsiloksi-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-trimetiltrisiloksan [Ph₂MeSiO_{0,5}]₂[MePhSiO] (структура MDM) с выходом 50 %, что значительно выше, чем в методах синтеза разработанных ранее.

6. С использованием tris(пентафторфенил)борана в качестве катализатора дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с

фенил(метил)алкоокси- и гидрокси-силанами достигнут выход соединения МДМ выше 90%.

Практическая значимость исследования

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 алкооксисиланов, 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)алкооксисиланы 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 низким выходом. Основные области применения фенилметилсилоксановых жидкостей определены благодаря таким их качествам, как высокая стойкость и низкая упругость паров при высоких

температурах. К примеру, они находят применение в качестве рабочих жидкостей паромасляных диффузионных насосов с целью создания глубокого вакуума (остаточное давление 10^{-10} – 10^{-13} мм рт. ст.) в микроэлектронной промышленности.

4. Трис(пентафторфенил)боран оказался наиболее эффективным катализатором в реакции дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)аллокси- и гидрокси- силанами. Так, в зависимости от порядка ввода реагентов, указанный катализатор проявил высокую селективность в данном процессе, при этом не претерпевал никаких изменений. Показано, что, после высаживания из продуктов реакции холодным гексаном, данный катализатор можно использовать многократно.

Достоверность и научная обоснованность результатов исследований

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнение; в ходе выполнения исследований был применен широкий спектр современного исследовательского оборудования и разнообразные методы анализа: ГЖХ, ГХ-МС, спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si , ИК-спектроскопия.

Личный вклад диссертанта

Личный вклад автора заключается 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 условий и методик синтеза и обработка результатов анализа реакционных масс и продуктов.

Апробация результатов исследования и публикации

Результаты проведенной научной работы 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.

Замечания и пожелание по диссертационной работе

Диссертационная работа Климовой Н.В. представляет собой законченный фундаментальный труд, проясняющий поведение катализаторов на основе хлоридов платины во времени и имеющий прикладное значение, результаты которого могут быть использованы исследователями в области химии кремний-содержащих мономеров и метил(фенил)-содержащих кремнийорганических олигомеров. По тексту диссертации имеются небольшие замечания:

- так, при описании процессов образования хлористого октила не обсуждается возможность нуклеофильного замещения OH-группы спирта под действием галогенида при атоме платины;
- на стр. 32 в обсуждаемой структуре комплекса атом платины приведён трехкоординационным. Возможно, это ошибка авторов литературной ссылки, и тогда это следовало указать;
- к сожалению, в тексте не рассмотрена сравнительная эффективность катализаторов Спайера и Карстеда с наноразмерной платиной, стабилизированной триорганосилилсиликатами;
- в тексте реакция между алкоксисиланами и гидридсиланами, катализируемая трис(пентафторфенил)бораном, названа реакцией дегидроконденсации, что не вполне корректно, поскольку отщепления молекулы воды не происходит;
- несколько затрудняет прочтение диссертации наличие дробных коэффициентов в формулах олигосилоксанов и их обозначение как соединений с *M*- и *D*-фрагментами.

Указанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления от представленной работы.

Заключение

Диссертационная работа Климовой Н.В. представляет собой законченное современное научное исследование, отвечающее по своему содержанию диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Представленная работа «Химические трансформации хлоридов платины в спиртовых и винилсилоксановых растворах. Синтез

фенил(метил)олигосилоксанов» по актуальности тематики, объёму полученного экспериментального материала, его научной новизне и практической значимости соответствует критериям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 «О порядке присуждения учёных степеней», предъявляемый к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Климова Наталия Владимировна, заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Отзыв рассмотрен и обсужден после доклада соискателя по материалам диссертационной работы на заседании семинара группы «Лаборатория металлоорганического синтеза и катализа №25» (Протокол №1 от 15.01.2024 г.)

Академик РАН, д.х.н., зав. лаб. металлокомплексных
и наноразмерных катализаторов (№30)

В.П. Анаников

Профессор РАН, д.х.н., рук. группы «Лаборатория металлоорганического синтеза и катализа (№25)»

В.А. Дьяконов

Почтовый адрес:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, ИОХ РАН

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: val@ioc.ac.ru

Подписи В.П. Ананикова и В.А. Дьяконова заверяю:

Зам. директора ИОХ РАН

