

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 74.1.001.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ АО «ГНИИХТЭОС», ГК «Ростехнологии», ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № ____
решение диссертационного совета от 7 февраля 2024г пр. № 1

О присуждении Климовой Наталии Владимировне, гражданину РФ ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Химические трансформации хлоридов платины в спиртовых и винилсиликсановых растворах. Синтез фенил(метил)олигосиликсанов» по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений принята к защите 30 октября 2023г пр. № 1 советом 74.1.001.01, созданным на базе Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростехнологии» (АО «ГНИИХТЭОС»), 105118, Россия, г. Москва, Шоссе Энтузиастов 38, созданного в соответствии с приказом Министерства образования и науки РФ №105 н/к от 11.04.2012г.

Соискатель Климова Наталия Владимировна 14 сентября 1986 года рождения. В 2009 году окончила Московскую академию тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, кафедру Химии и технологии им. К.А. Андрианова по направлению «Химическая технология и биотехнология». В ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» ГК «Ростехнологии» работает научным сотрудником лаборатории «Кремнийорганических жидкостей и специальных олигомеров и полимеров» по настоящее время.

Диссертация выполнена в Цехе по производству кремнийорганической и элементоорганической продукции Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-

исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростехнологии» .

Научный руководитель – доктор химических наук, начальник сектора поисковых исследований Акционерного общества «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» ГК «Ростехнологии»
Лебедев Анатолий Викторович.

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» и Ефимов Юрий Тимофеевич, кандидат химических наук, доцент, заслуженный химик Российской Федерации, директор научно-исследовательского центра ПАО «Химпром» дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва в своем положительном отзыве , подписанном академиком РАН, доктором химических наук, заведующим лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов В.П. Ананиковым и профессором РАН, доктором химических наук, руководителем группы «Лаборатория металлоорганического синтеза и катализа В.А. Дьяконовым указала, что диссертационная работа Климовой Н.В. представляет собой законченное современное научное исследование, отвечающее посвоему 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, объему полученного экспериментального материала, его научной новизне и

практической значимости соответствует критериям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013г № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Климова Наталья Владимировна заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы.

Наиболее значительные работы:

Статьи:

Климова, Н.В. Дегидроконденсация арил(алкил)гидросиланов 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;

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

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;

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.

В этих публикациях основное содержание работы отражено в полном объеме, поскольку в них описаны механизмы трансформаций платинохлористоводородной кислоты в спирте и спиртовом растворе

винилсилоксана; предложен способ получения катализатора гидросилирирования; изучена кинетика реакции дегидроконденсации метанолом в ряду PhMe₂SiH - Ph₂MeSiH - Ph₃SiH; предложен способ получения симметричных метилфенилдисилоксанов, а также получение олигомерных фенил(метил)олигосилоксанов ацидогидролитической поликонденсацией и с применением трис(пентафторфенил)борана.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв «ИВХИМПРОМ»

Полностью положительный.

Отзыв ООО «ИФТОП»

Полностью положительный.

Отзыв ИНЭОС РАН

В качестве замечаний: - стр.13. В первом абзаце даны промежуточные выводы по работе, одним из которых является «дегидроконденсация SiH связей с выделением водорода и образованием SiO». Но ранее в тексте о гидроконденсации ничего не упоминается;

- Страница 14. Не указано какие наполнители применялись в композициях СИЭЛ при испытаниях катализатора из наноразмерной платины в триметилсилилсиликате;

- Страница 18, таблица 3. Обозначения M^{OMe} M^{OMe}, D_n др. нигде не расшифрованы.

Отзыв ИСПМ РАН

Полностью положительный.

Отзыв АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» (АО «НИИ полимеров»)

1. Целесообразно было в автореферате в одном месте привести список сокращений.

2. В п.1 «Научная новизна работы» написано, что октанол-2 полностью превращается в 2-хлороктан. В то же время, на стр. 8 автореферата в реакциях 2 и 3 показано образование кетона, который также может принимать участие в комплексообразовании.

3. Предложенный автором стабилизированный катализатор на основе Pt⁰ требует повышенной температуры отверждения (180°C) герметиков и компаундов, что может ограничить области их применения.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что их область научных исследований близка к теме диссертационной работы, они известны своими достижениями и широким спектром научных трудов по данной тематике, имеют многочисленные публикации в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые эффективные способы получения фенил(метил)олигосилоксанов линейной и разветвлённой структуры с регулируемой длиной цепи, используемых в качестве рабочих тел диффузионных паромасляных насосов в электронной промышленности и потенциально пригодных в качестве теплоносителей капельных холодильников-излучателей напланетных ядерных реакторов;

предложена методика получения нового катализатора гидросилирирования, приготовляемого в том числе из дезактивированных катализаторов Спайера и Карстеда;

доказана перспективность использования трис(пентафторфенил)борана для синтеза высших метилфенилсилоксановых жидкостей;

введены новые понятия процессов, протекающих в катализаторах Спайера и Карстеда во времени.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано что в системе «платинохлористоводородная кислота - октанол-2» образуется 2-хлороктан и не обнаруживается образование непредельных

соединений, что меняет представления о процессах трансформации в катализаторе Спайера;

использован комплекс современного исследовательского оборудования и методов анализа;

изложены результаты изучения трансформаций хлоридов платины, спиртов и спиртовых растворов 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана в различных условиях;

раскрыто что как гидратированная, так и обезвоженная платинохлористоводородная кислота не вызывает образование октена-1 и октена-2 дегидратацией октанола-2;

изучена каталитическая активность хлоридов платины различной валентности в реакции дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов метанолом;

проведена модернизация синтетических подходов к метилфенилолигосилоксанам.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана и внедрена технология получения жидкости ФМ-1 методом ацидогидролитической поликонденсации метилфенилдиметоксисилана и дифенилметилметоксисилана на опытной установке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», что подтверждает акт о внедрении от 18.10.2022г;

определенны перспективы практического использования методики утилизации катализаторов Спайера и Карстеда с получением на их основе новых высокоэффективных катализаторов отверждения кремнийорганических компаундов типа СИЭЛ;

представлены рекомендации и примеры для более широкого применения три(пентафтторфенил)борана в качестве катализатора дегидроконденсации с получением крайне труднодоступных кремнийсодержащих мономеров.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность обеспечивается 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;

теория построена на известных, проверяемых литературных данных, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

идея базируется на анализе практики опыта многочисленных исследователей в этой области и обобщении передового опыта ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» в области управляемой ацидогидролитической поликонденсации;

использованы сравнения авторских данных и данных, полученных ранее по рассматриваемой тематике;

установлено качественное и/или количественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике, в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, в том числе научных публикаций по теме диссертации.

Личный вклад соискателя состоит 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, аprobирование разработанных методик получения олигометилфенилсилоксанов на опытном производстве.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

- сомнительна возможность образования шестикоординационного комплекса атомарной платины (рис. 12) в предложенном катализаторе гидросилирирования, так как платина (0) находится в системе в виде кластеров;
- не проводились эксперименты по изучению скорости дегидроконденсации дифенилметилгидридилана с чистой двухвалентной платиной;
- на рисунке 11 не подписаны горизонтальные оси графика определения размера частиц платины.

Соискатель Климова Н.В. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 7 февраля 2024г диссертационный совет принял решение за новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны присудить Климовой Н.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании из 16 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 14, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета



Стороженко Павел Аркадьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета



8. февраля

2024г

Кирилина Надежда Ивановна