

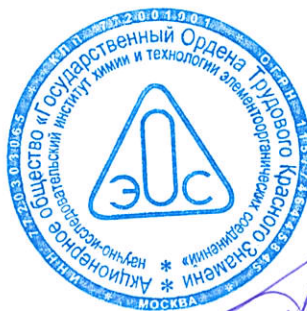
«УТВЕРЖДАЮ»

Первый заместитель
генерального директора –

Научный руководитель
ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»
академик РАН

П.А. Стороженко

«24» мая 2023 г.



Заключение

о диссертационной работе Климовой Н.В. на тему:

«Химические трансформации хлоридов платины в спиртовых и винилсилоксановых растворах. Синтез фенил(метил)олигосилоксанов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Выписка: из протокола № 1 заседания секции Учёного совета «Элементоорганика» ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» от 24 мая 2023 г.

Присутствовали: 11 человек из 14 членов, входящих в состав секции и приглашённые специалисты института и ИИЭОС РАН.

Слушали: сообщение соискателя Климовой Н.В. о законченной диссертационной работе на тему «Химические трансформации хлоридов платины в спиртовых и винилсилоксановых растворах. Синтез фенил(метил)олигосилоксанов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

Коваленко В.И. (к.ф.-м.н., инженер-технолог цеха): Как Вы обрабатывали внутреннюю поверхность реактора перед синтезом по восстановлению платины? Где, по-вашему, происходит восстановление: в реакционной массе или на поверхности стекла?

Драчев А.И. (к.ф.-м.н., заместитель начальника лаборатории спектральных методов исследования): Существуют ли данные по размерам частиц платины в катализаторе Карстеда? А какой средний размер частиц у платины в катализаторе, который Вы получили?

Мажорова Н.Г. (к.х.н., главный специалист отдела технологий ИНЭОС РАН): Где находят своё применение полученные Вами метил(фенил)олигосилоксаны?

На все заданные вопросы диссертант дал исчерпывающие ответы.

По данной работе выступили: рецензент – доктор химических наук, начальник лаборатории германийорганических соединений **Лахтин В.Г.** и научный руководитель - доктор химических наук, начальник сектора поисковых исследований **Лебедев А.В.**

В обсуждении приняли участие: д.х.н., начальник лаборатории германийорганических соединений **Лахтин В.Г.**, к.т.н., начальник комплекса - главный технолог **Кожевников Б.Е.**, отметивший фундаментальность проведённой работы и её высокую практическую значимость; к.х.н., начальник лаборатории оловоорганических соединений **Грачёв А.А.**; к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории функциональных кремнийорганических олигомеров, сополимеров и нанокompозитов **Иванов А.Г.**

В результате обсуждения диссертационной работы и обмена мнениями установлено:

Актуальность темы

Высокотехнологичные отрасли промышленности сегодня не могут обойтись без кремнийорганических продуктов, образующих сшитые полимеры в результате реакции гидросилилирования. Общеизвестными катализаторами гидросилилирования являются катализаторы Спайера и Карстеда, 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.

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.

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.

Научная новизна полученных результатов

1. Доказано, что в присутствии хлоридов платины Pt^{IV} и Pt^{II} под действием хлористого водорода, образующегося при восстановлении хлорида $\text{Pt}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{II}} \rightarrow \text{Pt}^0$ 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 $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]_2[\text{MePhSiO}]$ (структура MDM) с выходом значительно большим, чем во всех разработанных ранее методах его синтеза.

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 винилсилильную и гидридсилановую группы, реакцией гидросилилирования, позволило избежать побочных реакций, таких 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.

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)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 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.

Полнота опубликования научных результатов

Секция Учёного совета «Элементоорганика» отмечает достаточную полноту публикаций научных результатов диссертационной работы Климовой Н.В., в том числе:

Статьи:

1. 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.

2. Klimova, N.V. Processes in $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ – Solvent Systems. Part I: Alcohol Solutions / N.V. Klimova, A.G. Ivanov, A.V. Lebedev [et al.] // Doklady Chemistry. – 2022. – Vol. 504, № 1. – P. 88-91. – doi: 10.1134/S0012500822600122.

3. Klimova, N.V. Processes in $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ – 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.

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 $MePhSi(OMe)_2$ и $Me_nPh_{3-n}SiOMe$ ($n=0-2$) / 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 Pt⁰ – 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.

Патенты:

1. Патент RU 2687736 С1, МПК С07F 7/08, С07F 7/18. Способ получения симметричных метилфенилдисилоксанов и гексафенилдисилоксана дегидроконденсацией триорганосиланов / Н. В. Климова, А.Г. Иванов, М.Г. Кузнецова [и др.]; № 2018146589; заявл. 26.12.2018; опубл. 16.05.2019; Бюл. № 14.

2. Заявка на изобретение RU 2022131273/04 А, МПК С07F7/08. Способ получения катализатора гидросилилирования / Стороженко П.А., Н. В. Климова, А.Г. Иванов [и др.]; заявл. 30.11.2022.

Постановили:

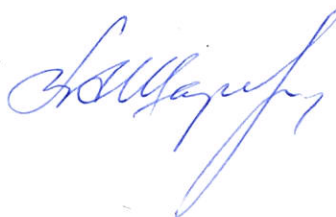
1. Считать представленную диссертационную работу отвечающей настоящим требованиям п.9 Положения ВАК о присуждении учёных

степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук.

2. Рекомендовать с учётом исправленных замечаний данную работу к защите на диссертационном совете 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС».

Решение принято единогласно.

Председатель секции Учёного совета
«Элементоорганика», к.х.н.



В.А. Шарапов

Учёный секретарь секции Учёного совета
«Элементоорганика», к.х.н.



О.В. Криволапова

Первый заместитель генерального директора – Научный руководитель ГНЦ РФ АО «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»), доктор химических наук, профессор, академик РАН Павел Аркадьевич Стороженко.

Россия, 105118, Москва, шоссе Энтузиастов, 38

Тел.: +7 (495) 673-44-82

E-mail: ous@eos.su