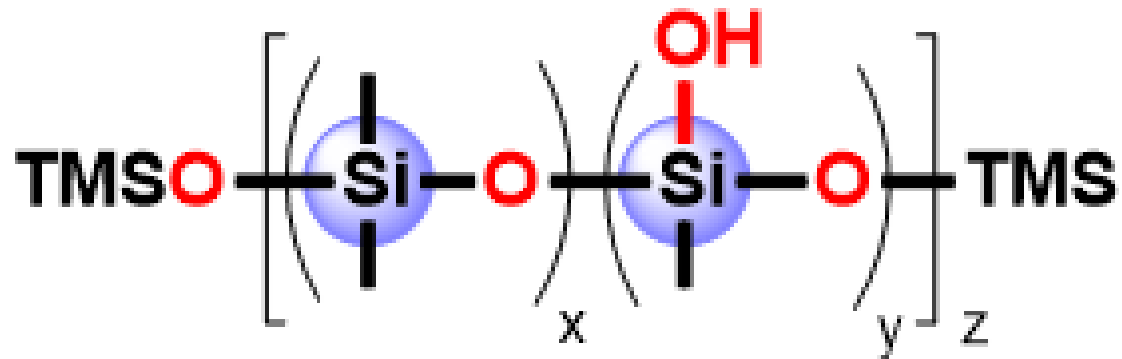
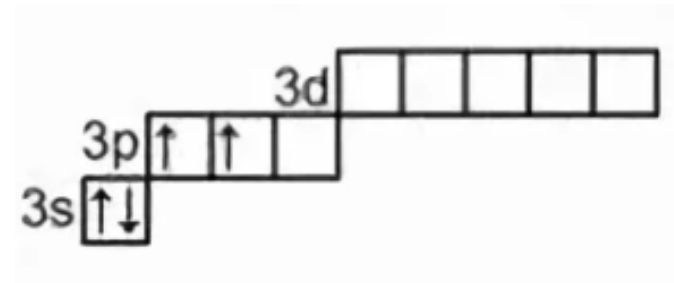
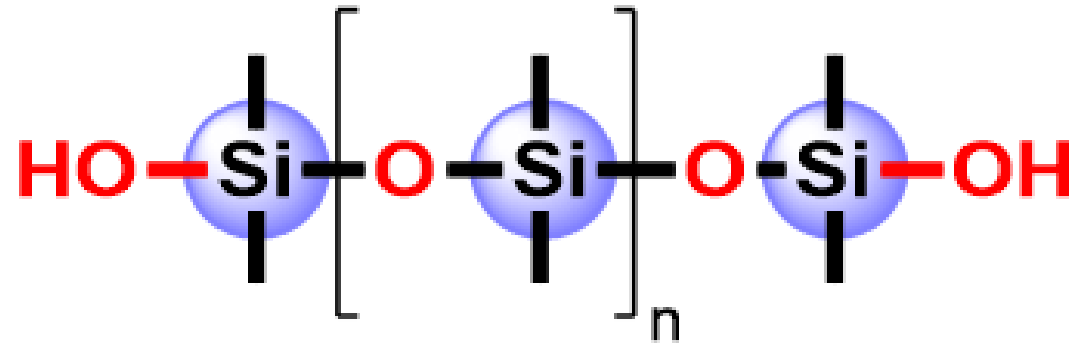
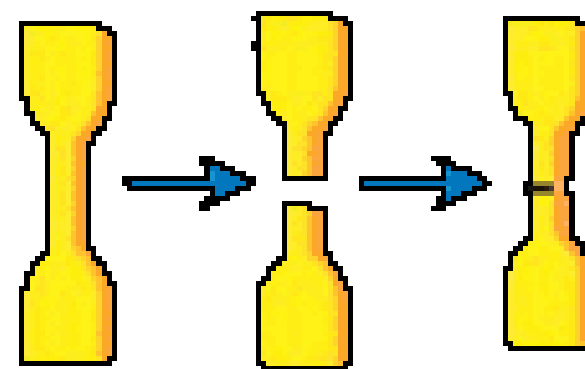
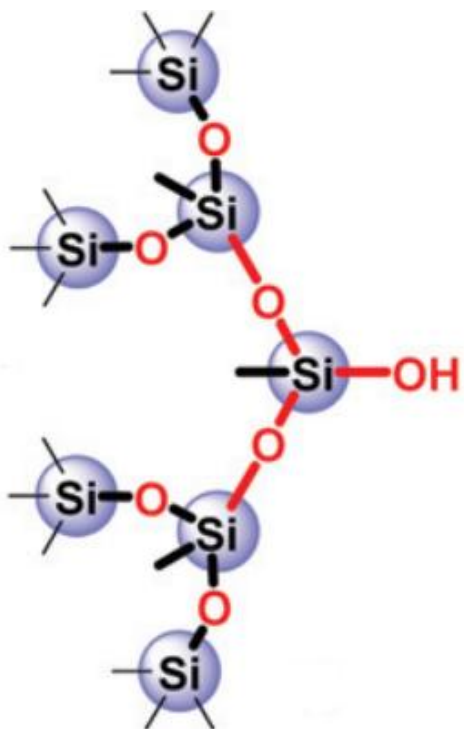


**Получение олиго- и
полисилоксанолов с различным
положением и содержанием
функциональных групп из
соответствующих
гидридсилоксанов как матриц для
создания новых материалов**

Строение и свойства



Применение



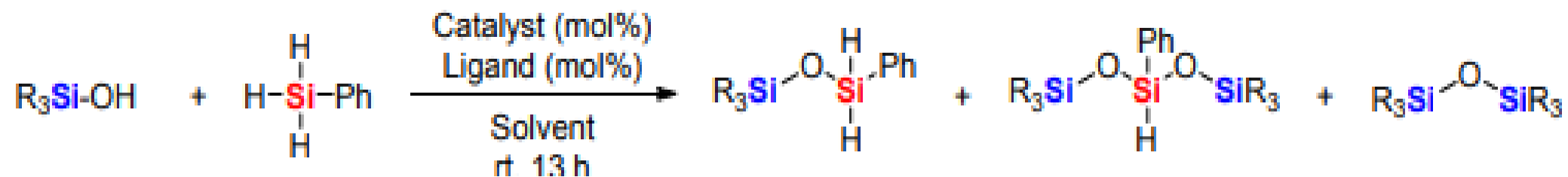
Самозалечивание

Подходы к синтезу силоксанолов и силанолов

1. Гидролиз функциональных силанов или силоксанов
2. Окисление гидридсилоксанов стехиометрическим количеством окислителей
3. Металл-катализируемое окисление гидридсилоксанов:
 - ☐ гомогенное
 - ☐ гетерогенное

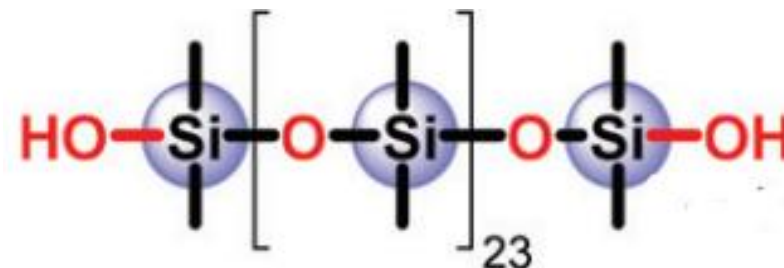
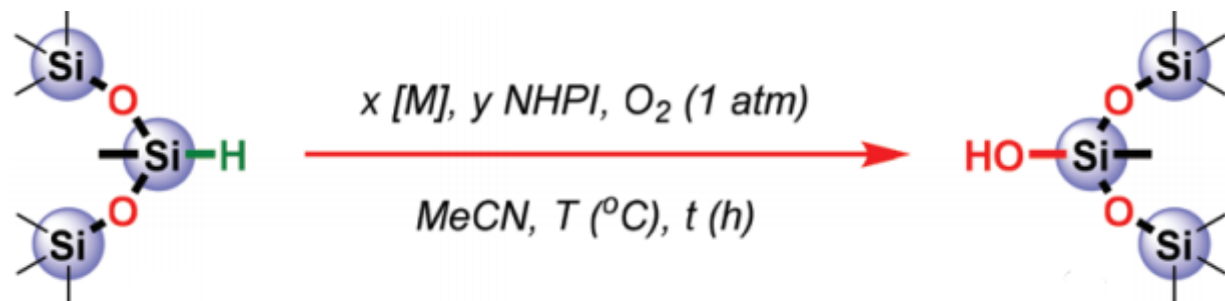
Побочные процессы

Конденсация



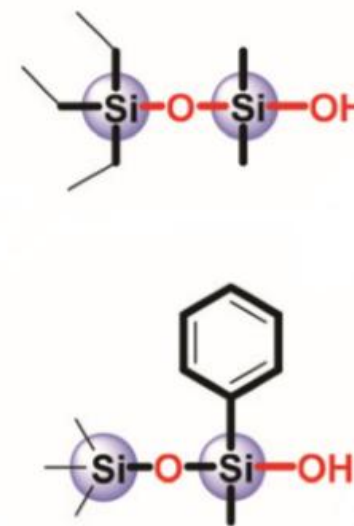
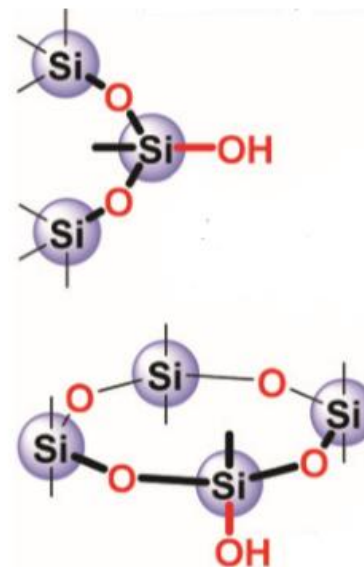
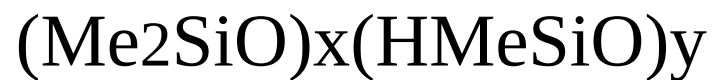
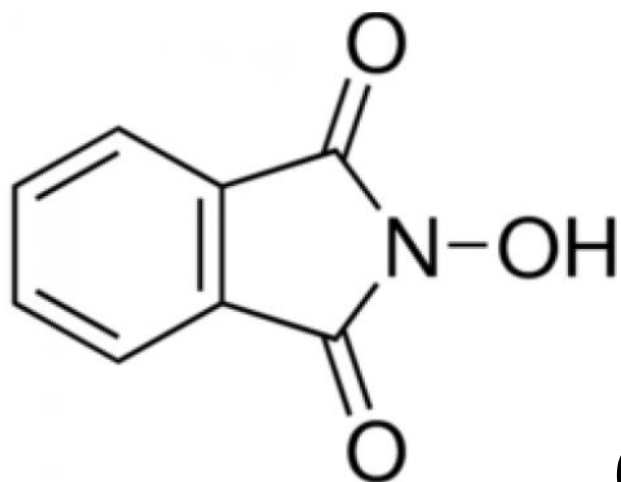
Кросс-сочетание

Аэробное окисление



[Co]-катализатор - более активный

[Cu]-катализатор – более селективный



Получение полимеров с силоксановой связью

Получение исходного полигидридсилоксана

1

2

3

4

*От массы
всех
компонентов*

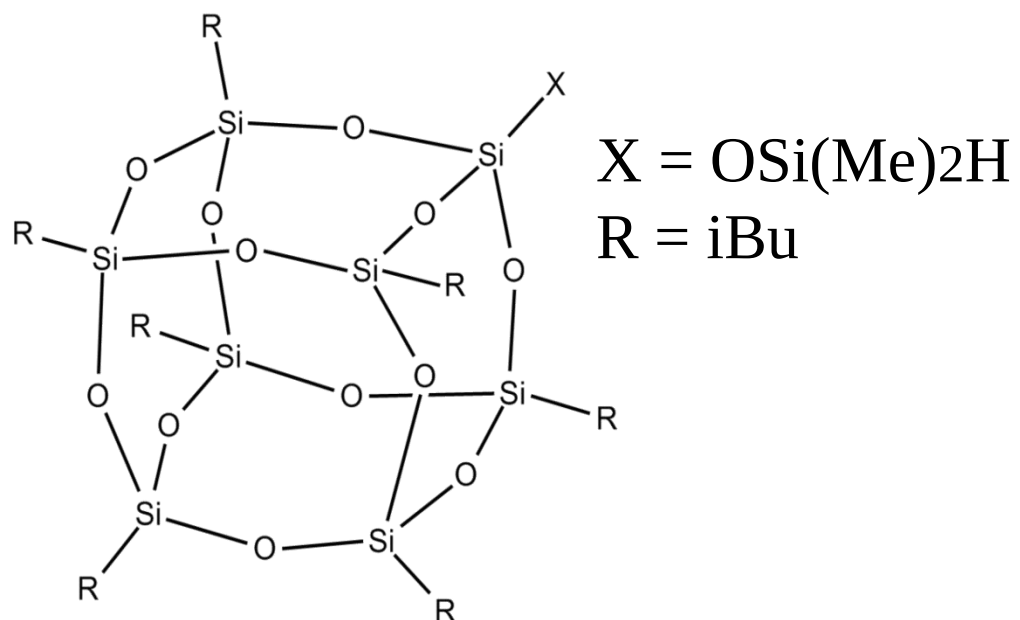
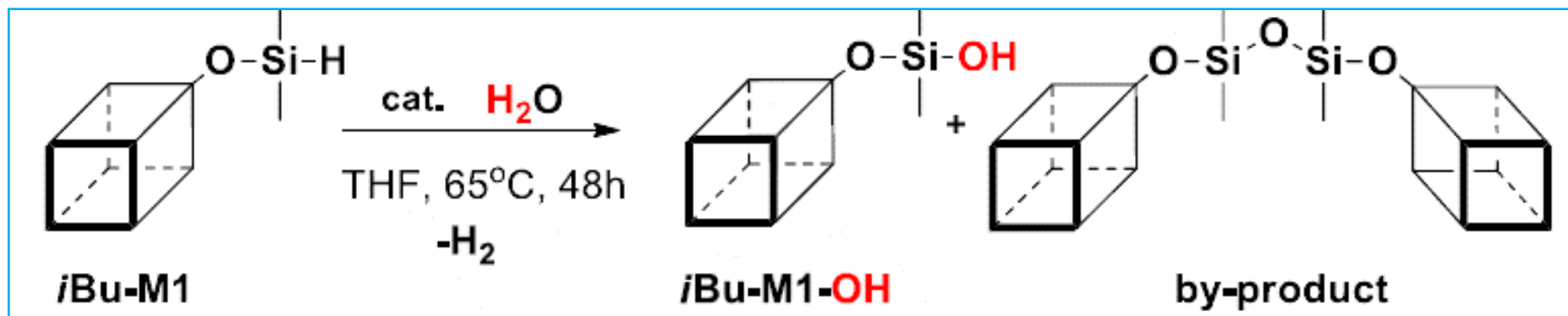
+

+ $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$

1

2

Окисление силсесквиоксанов



Катализатор (масс.1%)	Загрузка катализатора (мол.%)	конверсия, %
$\text{Pt}_2(\text{dvds})_3$	0.01	>99
Pd/C	5	>99
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	1	69

Реакции в оптимизированных условиях (закрытая система)

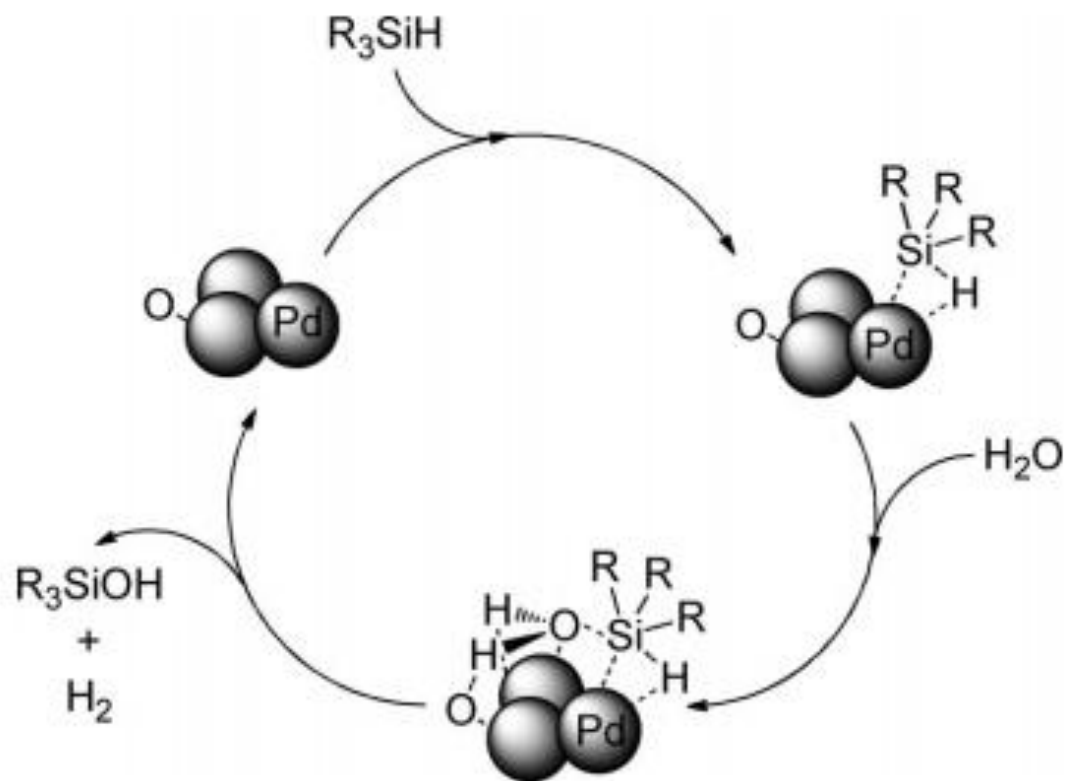
(*Eur. J. Inorg. Chem.* 10.1002/ejic.201800582)

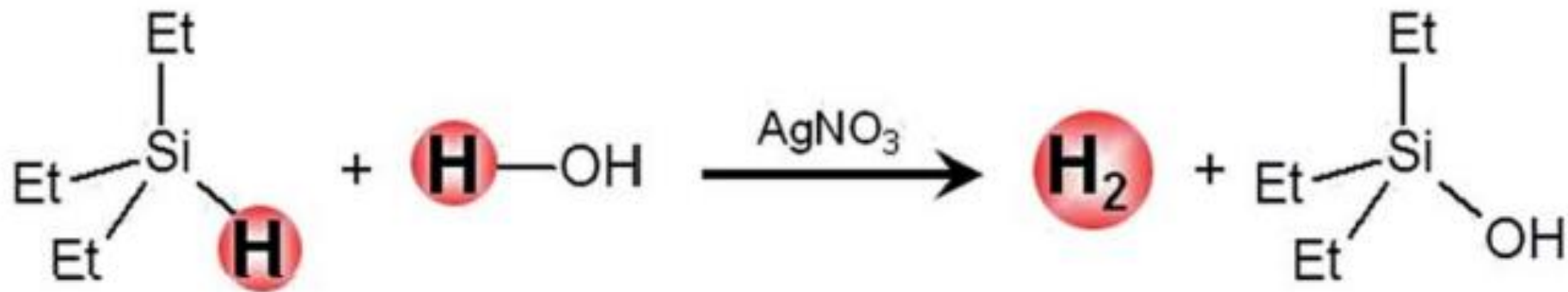
$V = 1 \text{ ml}$



катализатор	загрузка кат. (мол.%)	конверсия , %	что наблюдалось после реакции
$\text{Pt}_2(\text{dvds})_3$	0,1 (методика), 2 (получилось)	0	прозрачная гомогенная система
Pd/C	5 (методика)	0	гетерофазная система
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	1 (методика)	>96	черный осадок
H_2PtCl_4	1	59-61	черный осадок
PtO_2	1	0	коричнево-черный осадок
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1	22	мутный гетерофазный раствор черного цвета

Более высокий ТОН





В реакции участвовало 2 ммоль оганогидридсилана и
60 ммоль H₂O с 1.00% загрузкой катализатора при
298 K

Реакции в оптимизированных условиях (открытая система)

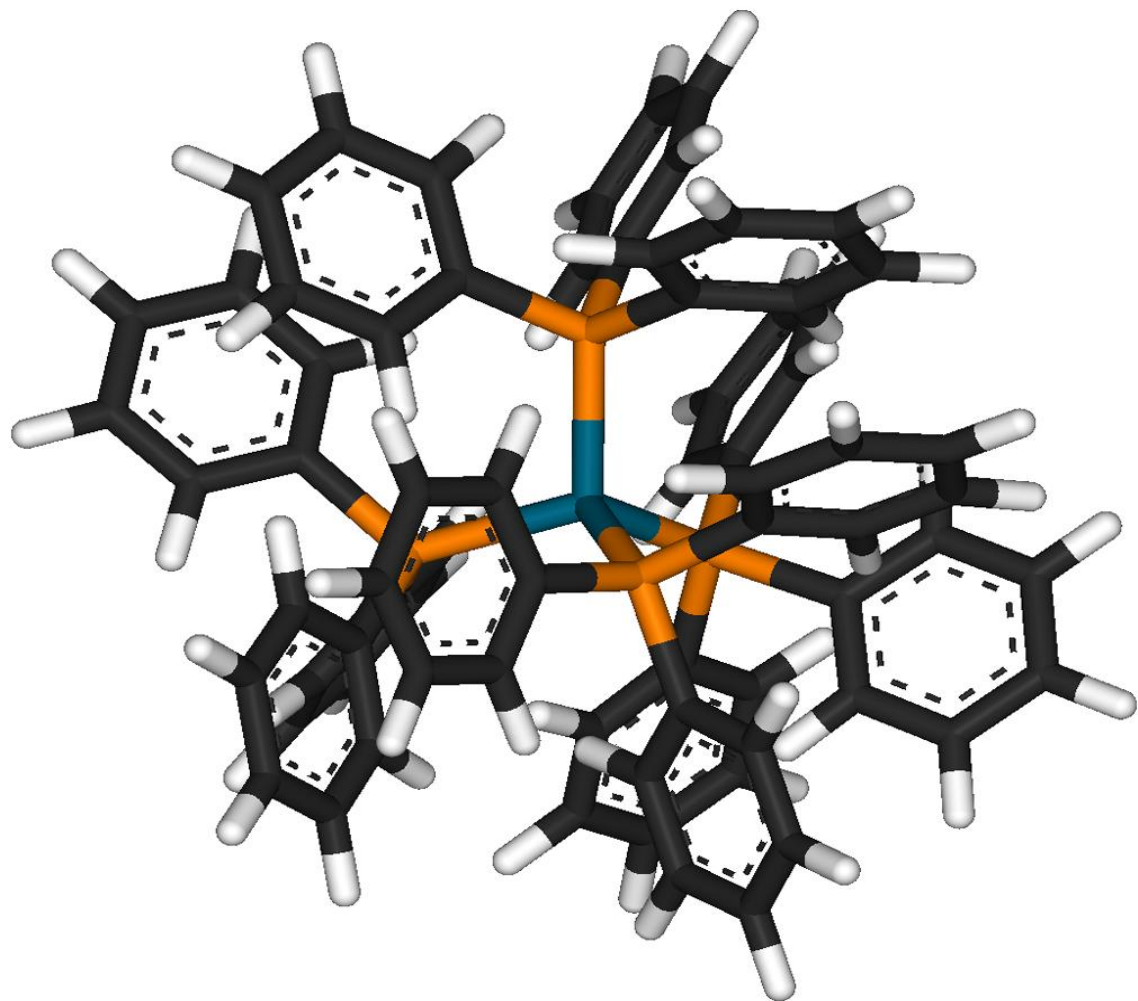
$V = 1 \text{ ml}$

+ $5\text{H}_2\text{O}$ + $0.01[\text{M}]$

Катализатор (масс.1%)	конверсия, %	T, °C
$\text{Pt}_2(\text{dvds})_3$	13-14	50
Pd/C	21	50
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$	97-100	50
H_2PtCl_4	71-72	50
PtO_2	4-5	50
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	29-30	50
AgNO_3	49	50

Катализатор (масс.1%)	конверсия, %	T, °C
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	2	50
$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5-6	50
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9-10	65
$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9-10	65
$\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2-3	65
$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4-5	65
$\text{Cr}(\text{OAc})_3$	0	65
$\text{Fe}(\text{OAc})_2$	5-6	65

TETRAKIS (TRIPHENYLPHOSPHINE) PALLADIUM (0)



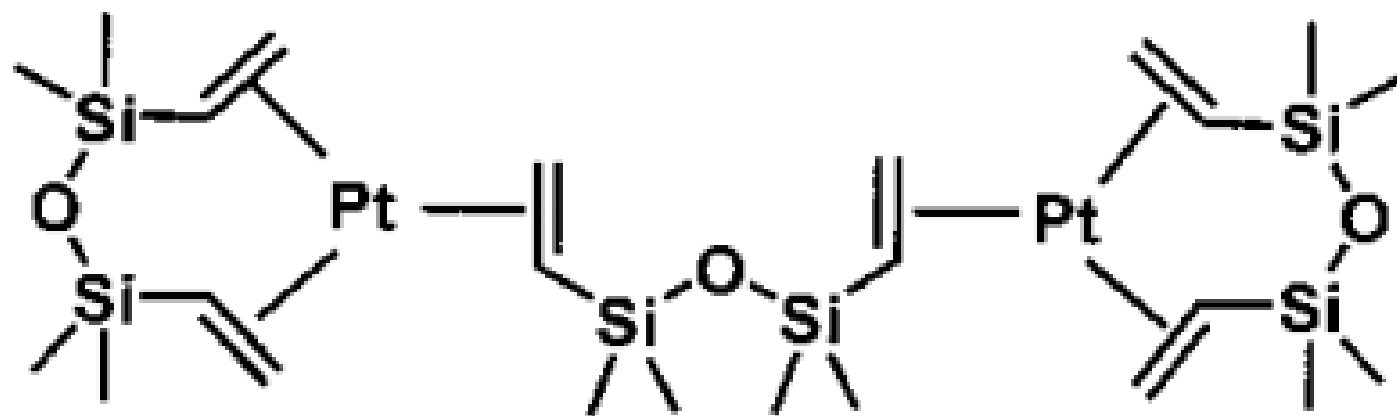
Т, °С	Растворитель	Конверсия
30	THF	0
50 (открытая)	THF	>97
65	THF	>96

План работы

- 1) Оптимизация условий реакции для $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ и AgNO_3 : варьирование растворителей (ТГФ, ацетонитрил), температуры, количества катализатора, воды, сравнение открытой и закрытой системы.
- 2) Выделение и сравнение полисилоксанолов, полученных в результате окисления полигидридсиланов $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ и AgNO_3 , $[\text{Co}]/[\text{Cu}]$ NHPI системой

Спасибо за внимание

Karstedt catalyst



Синтез материалов из олиго- и полисилоксанолов

Силоксаны обладают:

- термостойкостью,
- фото- и химической стабильностью,
- водоотталкивающими свойствами и
- высокой электроизоляцией,

Cross-coupling реакции силанолов

- ❑ *с галогенсиланами ($\text{Si}-\text{OH}/\text{X}-\text{Si}$),*
- ❑ *гидридсиланами ($\text{Si}-\text{OH}/\text{H}-\text{Si}$),*
- ❑ *винилсиланами ($\text{Si}-\text{OH}/\text{vinyl}-\text{Si}$)*
- ❑ *аллилсиланами ($\text{Si}-\text{OH}/\text{allyl}-\text{Si}$)*

Гетерофункциональная соконденсация силанолов и алкоксисиланов

Гетерофункциональные алкоксисиланы

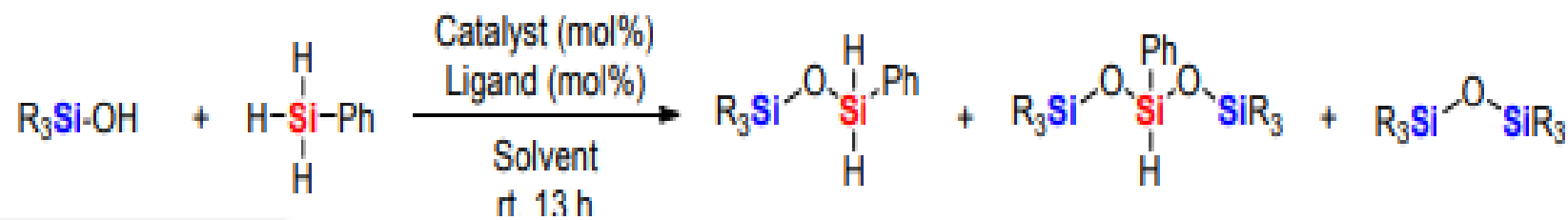
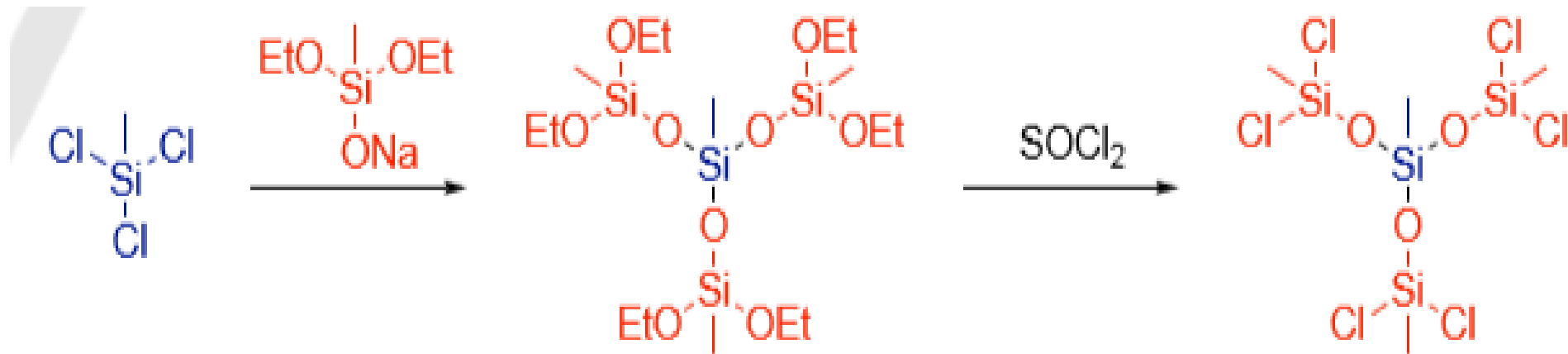
Гетерофункциональные силанолы

Гетерофункциональные алкоксисиланы

Гетерофункциональные силанолы

Гетерофункциональные алкоксисиланы

Гетерофункциональные силанолы



AuCl(PPh₃)



Гетерогенный металлокомплексный катализ

Barnes and Daughenbaugh

**Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pt/C, Pt/Al₂O₃,
Ru/C and Ru/Al₂O₃**



Ru/C - 65 %, а **Ru/Al₂O₃** - 26 %

((TMSO)₂MeSiH) - **Pd/C** - 87 %

(CH₃)₂HSiOSiH(CH₃)₂ - **Ru/C** - 60%

The buffer solution contained 0.65 g of NaH₂PO₄ plus 39.80 ml of 0.100 NaOH per liter.

Pearlman's-катализатор
(**Pd(OH)₂/C**)



Определение структуры полимера

Отношение количества звеньев

к

определяется по данным ЯМР спектроскопии (^1H , ^{29}Si).

ЯМР анализ показал, что оно равно 12:1 соответственно.

По кривой ГПХ определены следующие молекулярно-массовые характеристики полигидридсилоксана (полистирол (pss) - в качестве стандарта):

Мw – среднечисловая молекулярная масса – усреднение по числу звеньев	8445
Мn – среднемассовая молекулярная масса – усреднение по массе макромолекул в полимере	4177

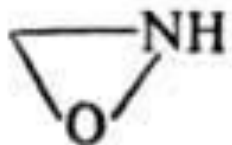
PDI – индекс полидисперсности, равен отношению Мw к Мn

PDI полученного полигидридсилоксана примерно равен 2

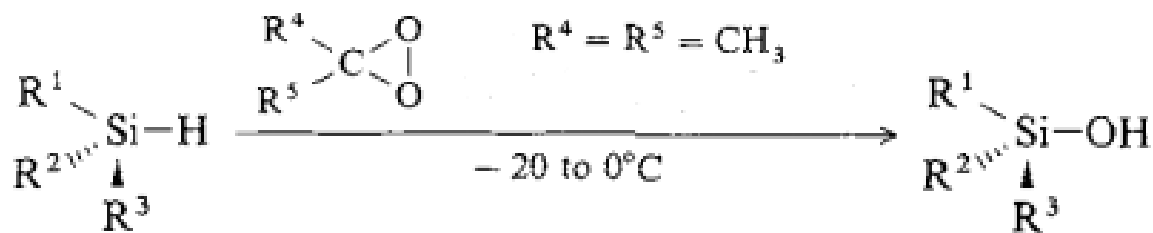
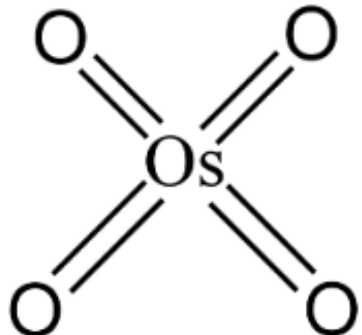
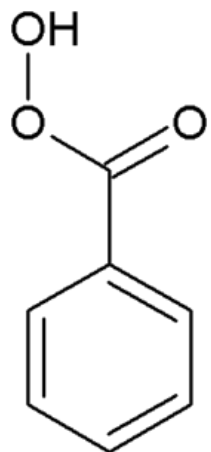
Использование окислителей в стехиометрических количествах

O₃

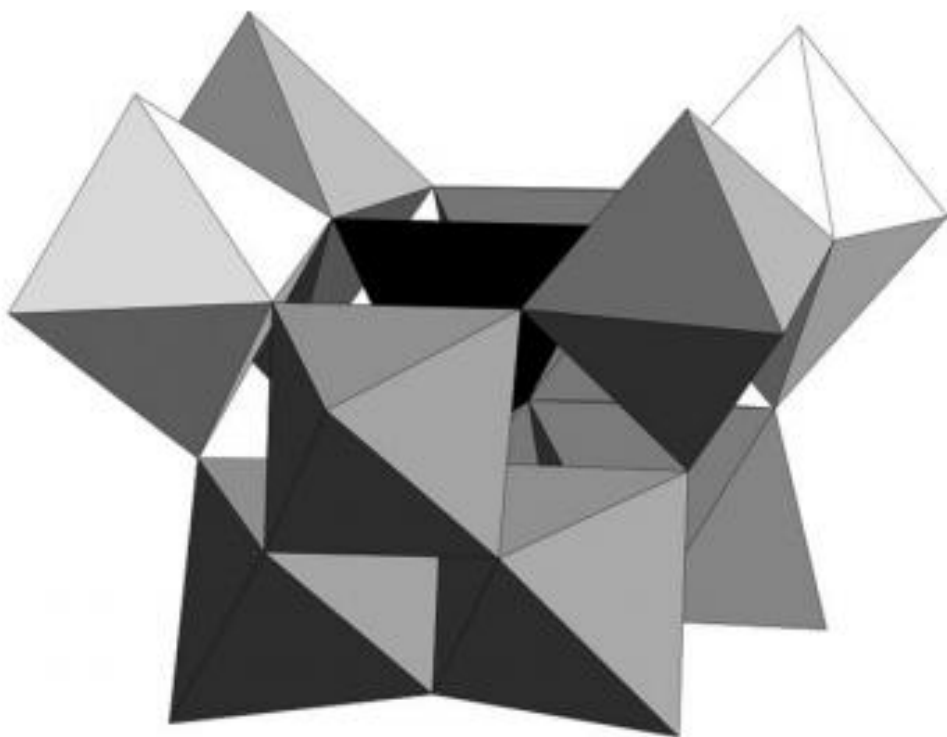
H₂O₂



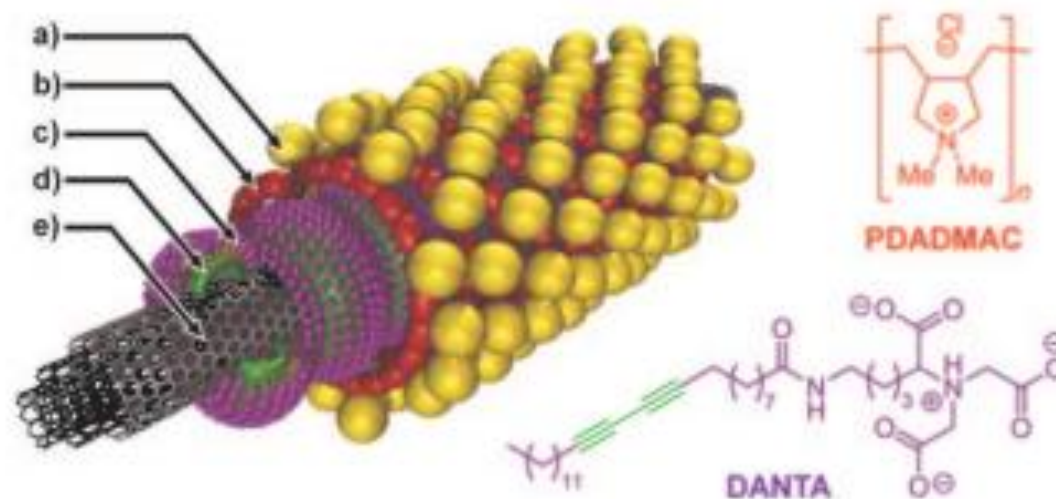
KMnO₄



(iPr)₂HSi-O-SiH(iPr)₂



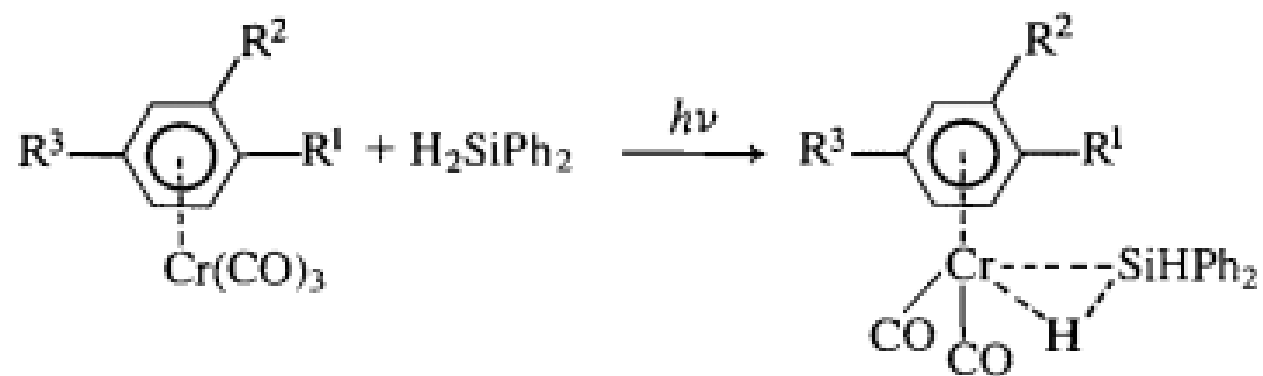
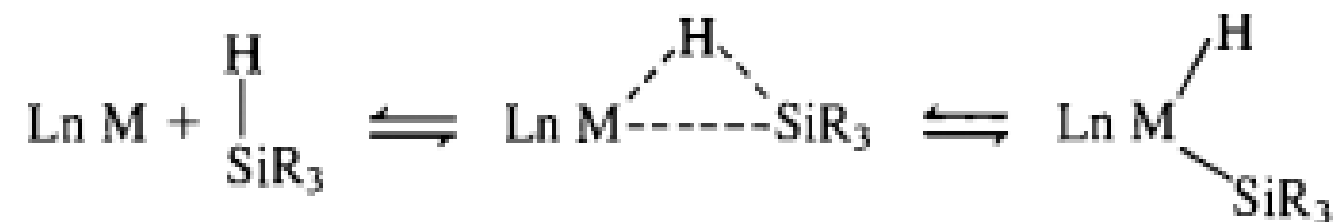
Polyhedral representation of the anion of $(\text{TBA})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I). The $\{\text{WO}_6\}$ units and $\{\text{SiO}_4\}$ unit are shown as gray octahedra and a black tetrahedron, respectively. White octahedra indicate the tungsten atoms with aqua ligands.



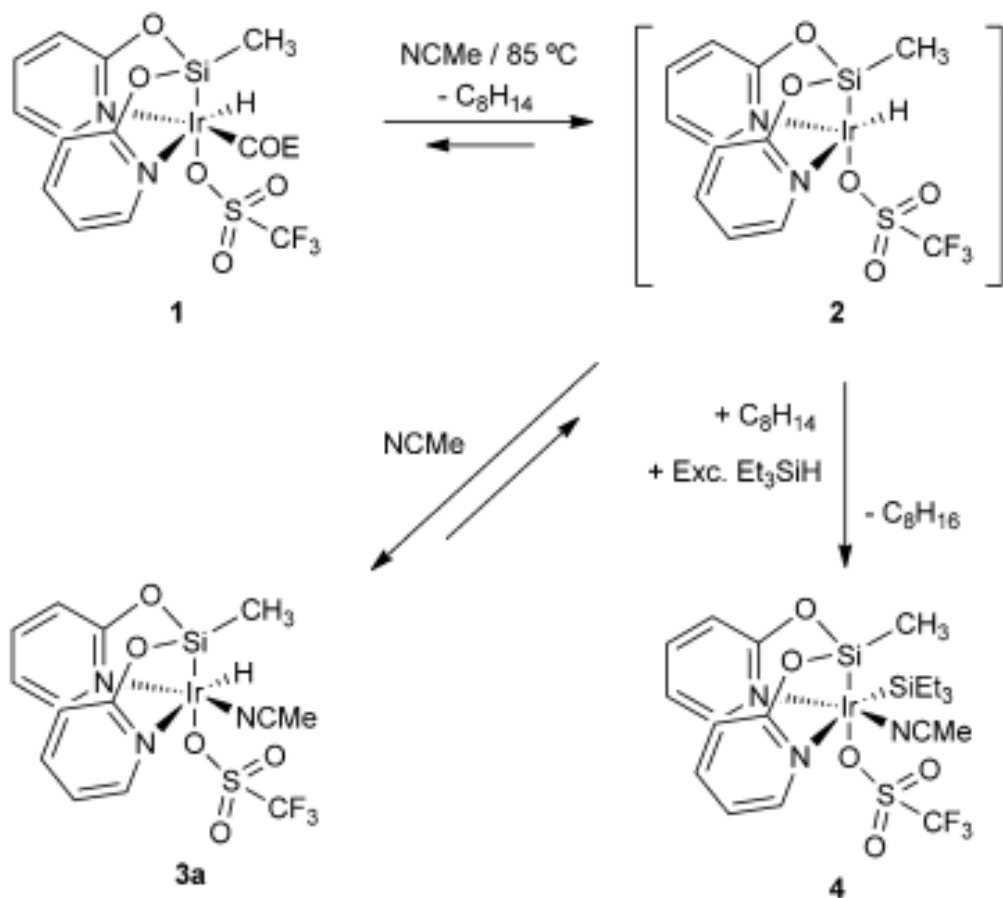
Schematic representation of the AuCNT nanohybrid:
a) AuNP; b) PDADMAC layer; c) DANTA nanorings; (d) polymerized region (green); e) multiwalled CNT.

$\text{HSi}(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{Me})_2\text{H}$ окислен с выходом 96%

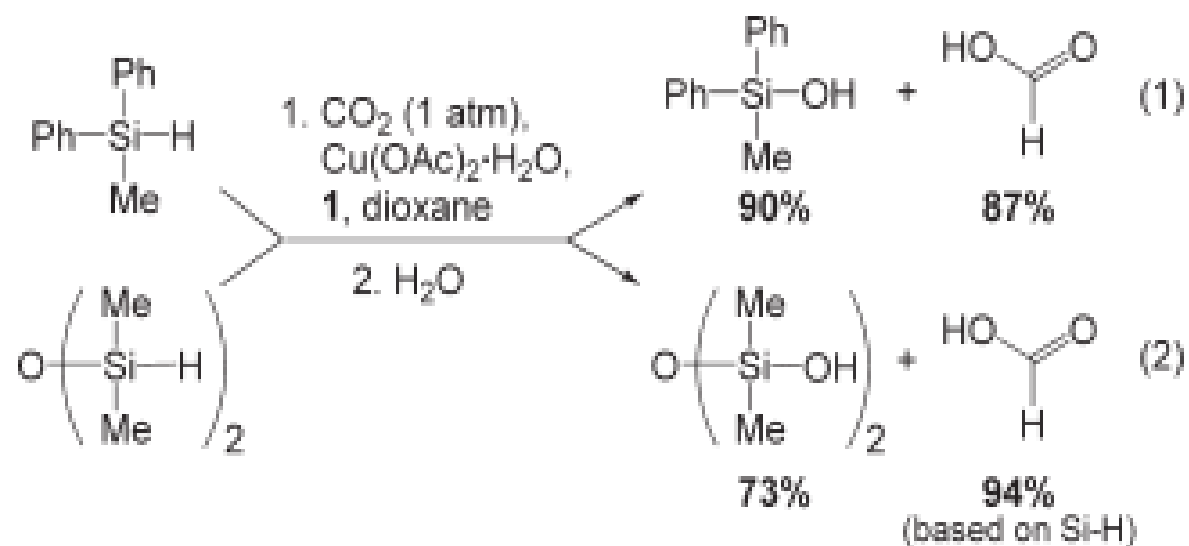
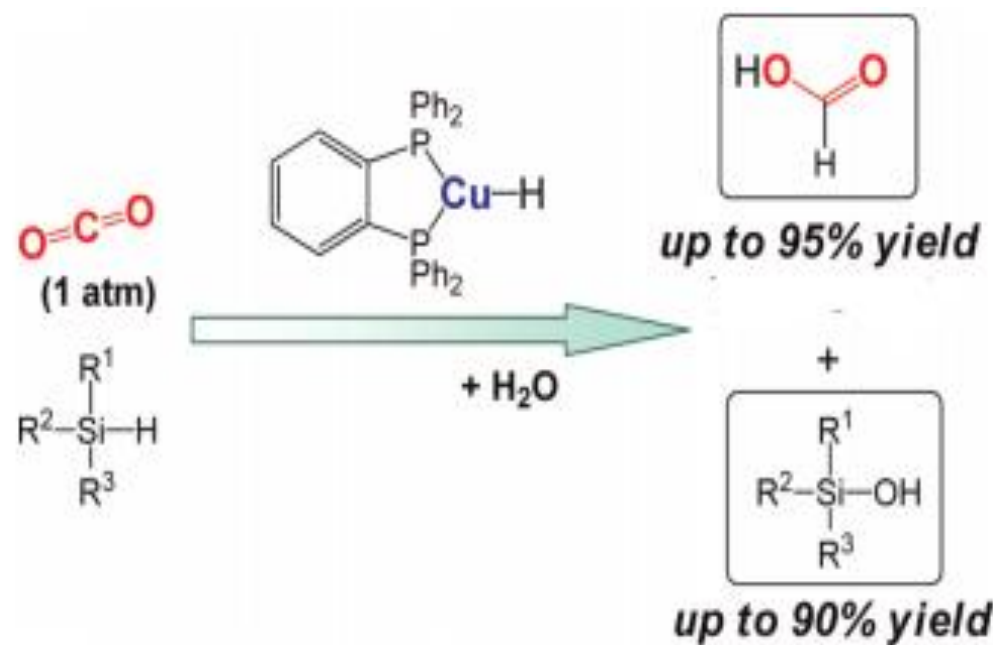
Гомогенные окислительные системы

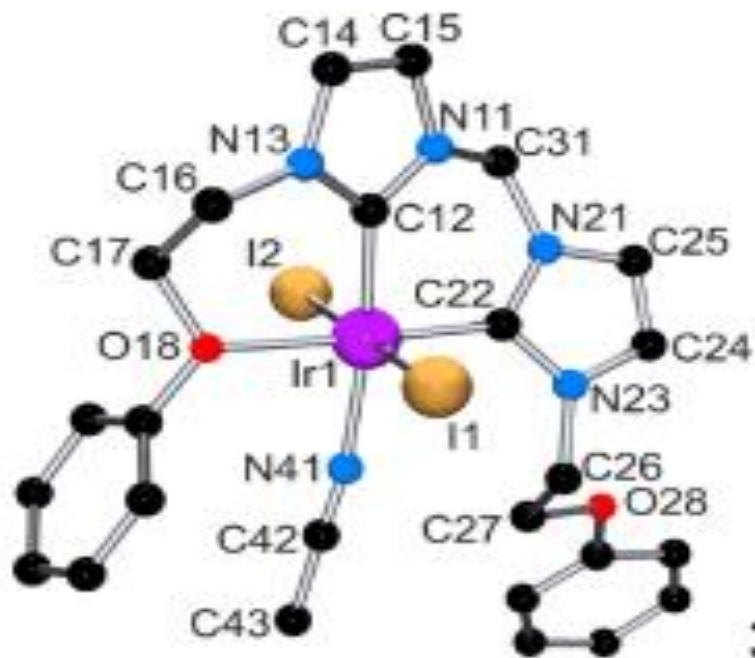


[Ru]-, [Ir]-, [Rh]-, [Cu]-, [Ag]- и [Re]-катализаторы



Окисление
Me(Me₃SiO)₂SiH и
(Me₂HSi)₂O в ТГФ
Конверсия по
выделившемуся водороду
составляет 76-98 %.





Карбеновые производные [*Ir*] катализируют окисление гидросилоксанов водой, при этом могут быть селективно окислены алкокси-производные силанов, (MeO)₃SiH до 70%

