

УДК 541.64:547.1'128

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПРИ ГИДРОСИЛИРИВАНИИ

© 2005 г. А. В. Царева*, И. М. Чурилова**, Ю. В. Исаев**,
В. В. Киреев*, В. М. Копылов**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

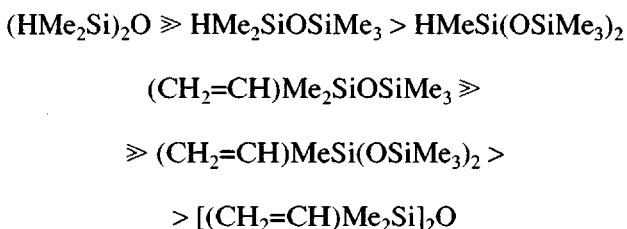
Поступила в редакцию 19.01.2004 г.
Принята в печать 16.07.2004 г.

Исследовано гидросилирирование винилсилоксанов $\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_3$ и $\text{ViMeSi(OSiMe}_3)_2$ олигомерными гидридсилоксантами $\text{Me}_3\text{SiO}[[\text{HMeSiO}]_1[\text{Me}_2\text{SiO}]_4]_m\text{SiMe}_3$ и $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12}\text{SiMe}_2\text{H}$ в присутствии комплексов Pt(0) и Pt(II) с несопряженными диенами. Найдено, что гидридсилоксаны с концевой связью $\equiv\text{Si}-\text{H}$ проявляют большую активность в гидросилирировании по сравнению с гидридсилоксантами, содержащими указанную связь в основной цепи, а активность винилсилоксанов зависит от используемого гидридсилоксана и катализатора. Установлен ряд активности исследованных катализаторов. Показано, что увеличение длины цепи винилсилоксана от 2 до 89 силоксановых звеньев приводит к повышению скорости гидросилирирования.

Гидросилирирование является одной из основных реакций в кремнийорганической химии: ее широко используют для получения кремнийорганических мономеров и олигомеров с функциональными группами, а также полимеров с разветвленной или сетчатой структурой [1–3].

В соответствии с современными представлениями о механизме реакции гидросилирирования активность катализитических систем на основе соединений платины определяется стабильностью промежуточного комплекса, который образуется в результате включения в координационную сферу металла реагирующих молекул, в частности винилсилана и кремнегидрида [2, 4–6]. Поэтому скорость реакции зависит не только от исходного лигандного окружения атома Pt, но и от строения реагентов. Несмотря на обширный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, сведения о влиянии строения реагентов, участвующих в реакции гидросилирирования, на их реакционную способность носят отрывочный характер. В работе [7] исследовали влияние стро-

ения винилсодержащего компонента, а в работах [8–11] варьировали исходное лигандное окружение катализатора, изменения тем самым электронное состояние платины. В последние годы был применен более систематический подход. Так, например, Скворцовым с сотрудниками [11] была изучена сравнительная реакционная способностьmono- и дифункциональных силоксанов с терминальным и серединным расположением винильных и гидридных групп в присутствии сульфоксидных комплексов Pt(II). По результатам этой работы были установлены следующие ряды активности реагентов в процессе гидросилирирования:



Авторы объясняют такое изменение реакционной способности увеличением эффективного положительного заряда на атоме кремния. Кроме

E-mail: yuisaev@hotmail.com (Исаев Юрий Владимирович).

того, в зависимости от природы лигандного окружения платины, скорость гидросилирирования возрастает с уменьшением σ -донорной и увеличением π -акцепторной способности нейтрального лиганда и ростом электроотрицательности анионного лиганда, т.е. с увеличением эффективного положительного заряда на атоме платины. Несмотря на достаточно высокую катализическую активность сульфоксидных комплексов Pt(II), наиболее активными катализаторами гидросилирирования и по настоящее время остаются комплексы платины с аллил- и винилсодержащими силоксанами различного строения, образуемыми *in situ*. В связи с этим цель настоящей работы – исследование сравнительной реакционной способности винил- и гидридсилоксанов с различным расположением функциональных групп в присутствии комплексов платины с несопряженными диенами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивные продукты (гексаметилдисилоксан, 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, винилдиметилхлорсилан, октаметилциклотетрасилоксан и винилметилдиметоксисилан), которые характеризовали по показателю преломления и с помощью ГЖХ (хроматограф – модель 3700, колонка 3 м, фаза 10% SE-30 на хромосорбе *W*, детектор по теплопроводности), их чистота составляла не менее 99%. Кроме того, применяли реактивные олигомерные гидридсодержащие соединения – олигогидридметилсилоксан $(CH_3)_3SiO[CH_3(H)SiO]_{50}Si(CH_3)_3$ и α,ω -дивинилолигодиметилсилоксан $(CH_2=CH)(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_{87}Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$.

В работе использовали следующие винилсилоксаны, полученные по методикам [12]. 1-Винил-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксан $Vi(Me)_2SiOSiMe_3$ (**ВК-2**)¹ с $T_{\text{кип}} = 121\text{--}122^\circ\text{C}$ и 3-винил-1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан $Vi(Me)Si(OSiMe_3)_2$ (**ВС-3**) с $T_{\text{кип}} = 60^\circ\text{C}/2 \text{ кПа}$; по данным ГЖХ, эти соединения имели чистоту 99%. Продукт ВК-89 общей формулы $Vi(Me)_2Si[OSiMe_2]_{87}OSiMe_3$ содержал 0.41% винильных групп, вязкость $\eta_{20} = 220 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Концентрация гидридных групп в дигидроолигодиметилсилоксане (**ГК-14**) с вязкостью $\eta_{20} = 10 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ составила 0.19%. Олигометилгидриддиметилси-

локсан (**ГС-42**) с концевыми триметилсилильными группами и статистическим распределением диметильных и метилгидридных силоксановых звеньев в мольном соотношении 4 : 1 содержал 0.266% гидридных групп, $\eta_{20} = 34 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Олигомеры ГК-14 и ГС-42 синтезировали по методикам [12].

Использованные в работе катализаторы получали как в работе [13]: *бис*-(η^4 -1,3-дивинил-тетраметилдисилоксан)- μ -(1,3-дивинил-тетраметилдисилоксан)диплатина(0) $[(CH_2=CH(CH_3)_2Si)_2O]_3Pt_2^0$ (**ВП-1**), *бис*-(дициклопентадиенэтокси)- $\mu\mu'$ -диэтоксидиплатина(II) (**ДЦПД-Pt**), дициклопентадиенхлор-платина(II) (**ДЦПД-Pt-Cl**), циклоокта-1,5-диенплатина(II)диферро-гексакарбонилбиссульфид (**ЦОД-Pt-Fe**).

Реакции гидросилирирования проводили следующим образом. Предварительно приготовленную реакционную смесь с эквимольным соотношением функциональных групп реагентов нагревали до 80°C и при перемешивании вводили катализатор. Концентрация катализатора в реакционной смеси составляла 10.2×10^{-6} моль/л. Реакцию контролировали по содержанию групп SiH титрованием проб реакционной смеси по Церевитинову [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидросилирирование вели в системах с различным сочетанием исходных винил- и гидридолигосилоксанов.

Система 1: силоксан с концевой группой SiH и серединный винилсилоксан (**ГК-14 + ВС-3**).

Система 2: силоксаны с концевыми SiH- и винильной группами (**ГК-14 + ВК-2**).

Система 3: силоксаны с серединными SiH- и винильной группами (**ГС-42 + ВС-3**).

Система 4: силоксан с серединными SiH-группами и силоксан с концевыми винилильными группами (**ГС-42 + ВК-2**).

Система 5: то же, что и система 4: (**ГС-42 + ВК-89**).

Система 6: то же, что и система 4 + олигодиметилсилоксан.

На рис. 1 представлены данные кинетических измерений в системах 1–4 в присутствии ДЦПД-Pt-Cl,

¹ Здесь и далее первая буква в обозначении силоксана указывает на функциональную группу (В – винил, Г – гидрид), а вторая – на ее расположение в молекуле (К – концевое, С – серединное), цифра соответствует числу атомов Si.

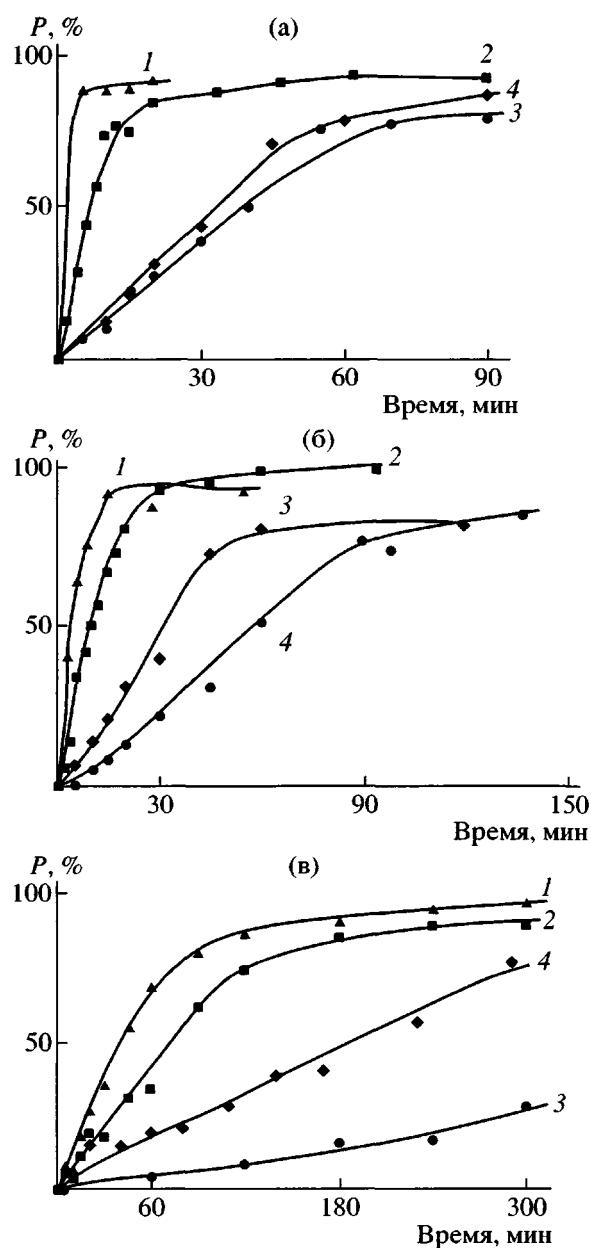


Рис. 1. Конверсия гидридсиликсанов P при гидросилилировании в присутствии ДЦПД-Рт-Сl (а), ДЦПД-Рт (б), ЦОД-Рт-Fe (в). Температура 80°C, $c_{\text{кат}} = 10.2 \times 10^{-6}$ моль/л, эквифункциональное соотношение исходных силоксанов. Здесь и на рис. 3 номера кривых соответствуют номерам реакционных систем.

ДЦПД-Рт и ЦОД-Рт-Fe, а в таблице приведены скорости соответствующих реакций, вычисленные по наклону линейного участка кинетической кривой при конверсии 10–60% и одинаковой концентрации гидридсиликана.

Анализ временной зависимости конверсии групп SiH показывает, что в присутствии всех

приведенных выше катализаторов наиболее активной является система 1 (рис. 1, кривые 1), далее следует система 2. Активность систем с серединным гидридсиликсаном зависит от используемого катализатора: в случае ДЦПД-Рт-Сl системы проявляют практически одинаковую активность, при использовании ДЦПД-Рт более активной является система 3, а в присутствии ЦОД-Рт-Fe – система 4.

Таким образом, системы с концевыми группами $\equiv\text{Si}-\text{H}$ проявляют наиболее высокую активность в реакции гидросилилирования для всех исследованных катализаторов. Это, по-видимому, обусловлено большим отрицательным зарядом терминального атома водорода по сравнению с серединным и облегчением окислительного присоединения кремнийорганического гидрида к платиновому комплексу в переходном состоянии. Активность систем с серединным гидридом существенно ниже, что предположительно связано с затруднением окислительного присоединения такого гидрида к платине в переходном комплексе как за счет понижения отрицательного заряда на атоме водорода, так и вследствие меньшей доступности серединного гидрида. Аналогичные закономерности наблюдал Скворцов с соавторами [11] при гидросилилировании в присутствии сульфоксидных комплексов Pt(II). Таким образом, несмотря на значительные различия лигандного окружения платины в использованных катализаторах, реакционная способность гидридов различного строения подчиняется общим закономерностям.

Иная картина наблюдается при попытке установить закономерности изменения активности систем 1–4 от строения винилсодержащего реагента для исследованной группы катализаторов. В системах с концевыми гидридовыми группами силоксан с серединной винильной группой является более активным по сравнению с α,ω -винилсиликсаном для всех катализаторов. В системах с серединным гидридом при катализе ДЦПД-Рт-Сl оба винилсиликсана имеют одинаковую активность. При использовании ДЦПД-Рт большую активность проявляет серединная винильная группа, а в случае ЦОД-Рт-Fe – концевая.

Наблюдаемые зависимости, по-видимому, связаны со скоростью образования–распада переходного комплекса, которая зависит как от стро-

Скорость реакции гидросилирирования органосилоксанов с различным расположением функциональных групп в присутствии исследованных катализаторов (80°C для систем 1–4 и 50°C для систем 5–6, $c_{\text{кат}} = 10.2 \times 10^{-6}$ моль/л)

Система	Исходные вещества	$w \times 10^4$, моль/л с		
		ДЦПД-Pt-Cl	ДЦПД-Pt	ЦОД-Pt-Fe
1	ГК-14 + ВС-3	16.48	2.35	0.28
2	ГК-14 + ВК-2	1.78	1.23	0.15
3	ГС-42 + ВС-3	0.37	0.36	0.03
4	ГС-42 + ВК-2	0.49	0.29	0.05
5	ГС-42 + ВК-89	202.00	121.50	198.10*
6	ГС-42 + ВК-2 + олигодиметилсилоксан	—	74.10	—

* Катализатор ВП-1.

ения винил- и гидридсодержащих силоксанов, координирующихся на Pt во время осуществления катализитического цикла, так и от природы лигандов исходного платинового катализатора. Для образования связи с платиновым катализитическим центром винильный фрагмент силоксана должен обладать не только способностью координироваться за счет π -взаимодействия, но также проявлять акцепторные свойства для облегчения обратной подачи электронной плотности с d -орбиталей металла на несвязывающие орбитали олефина. Очевидно, что в силоксанах с серединным винилом акцепторные свойства этой группы выше, чем в случае концевой винильной группы. Другая составляющая связи платина–олефин определяется влиянием свойств лиганда, находящегося в *транс*-положении по отношению к координирующемуся винилу, и степени окисления самой платины. Увеличение акцепторной способности *транс*-лиганда, как и рост степени окисления платины, будут понижать обратное допирание и тем самым ослаблять координацию винилсилоксана на платиновом центре. Увеличение эффективного положительного заряда на Pt затрудняет также окислительное присоединение гидридсилоксана к катализитическому центру. Описанная выше совокупность факторов, по-видимому, и определяет сложный характер зависимостей, наблюдавшихся при попытке построения ряда активности винильной группы при катализе указанными выше соединениями платины.

Вместе с тем слишком высокая устойчивость переходного комплекса может уменьшать скорость реакции гидросилирирования. Этот вывод

подтверждает сравнение акцепторной способности лигандов, находящихся в *транс*-положении к олефину, и активности, проявляемой комплексом в реакции гидросилирирования. По акцепторной способности эти лиганды можно расположить в ряд $\text{Cl} > \text{OEt} > (\text{S})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$; в такой же экспериментально определенный ряд располагаются исследованные комплексы Pt(II) по активности: ДЦПД-Pt-Cl > ДЦПД-Pt > ЦОД-Pt-Fe.

Изучение катализитической активности ВП-1, который является комплексом Pt(0), показало, что для всех систем при 80°C она совпадает с активностью ДЦПД-Pt-Cl. Таким образом, ряд активности исследованных комплексов платины выглядит следующим образом: ВП-1 ≈ ДЦПД-Pt-Cl > ДЦПД-Pt > ЦОД-Pt-Fe.

Чтобы проверить адекватность использованных ранее моделей и достоверность рассмотренных выше закономерностей для длинноцепных силоксанов, мы заменили ВК-2 в системе 4 на ВК-89 (система 5).

Оказалось, что при такой замене изменение конверсии гидридсилана при 80°C происходит слишком быстро для проведения кинетических измерений, поэтому гидросилирирование в системе 5 осуществляли при 50°C. Результаты приведены на рис. 2 и в таблице. Сопоставление активности катализаторов в системах 4 и 5 свидетельствует о том, что ряд их активности в системе 5 сохраняется.

Сравнение скоростей реакции гидросилирирования для системы 5 при 50°C и системы 4 при 80°C в присутствии ДЦПД-Pt показывает, что они

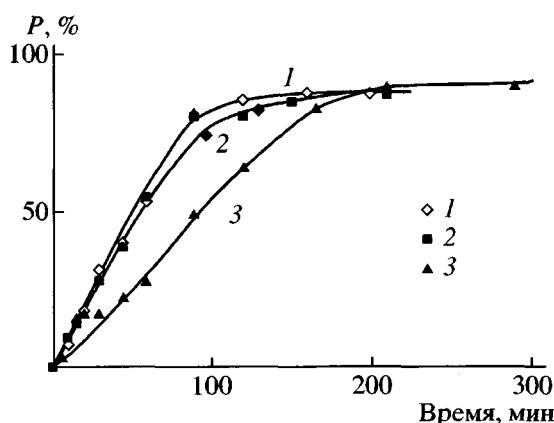


Рис. 2. Конверсия гидридсилоксана при гидросилилировании системы 5 с эквифункциональным соотношением силоксанов в присутствии ДЦПД-Pt-Cl (1), ВП-1 (2) и ДЦПД-Pt (3). Температура 50°C, $c_{\text{кат}} = 10.2 \times 10^{-6}$ моль/л.

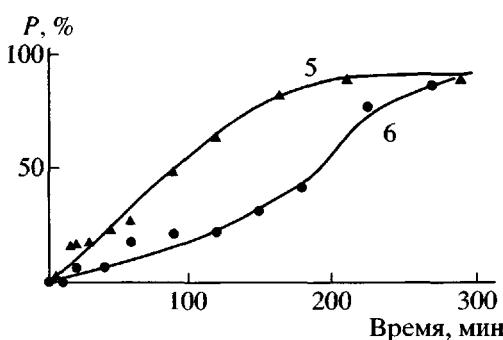


Рис. 3. Конверсия гидридсилоксанов в системах 5 и 6 при гидросилилировании в присутствии ДЦПД-Pt. Температура 50°C, $c_{\text{кат}} = 10.2 \times 10^{-6}$ моль/л, эквифункциональное соотношение силоксанов.

близки (таблица). Вместе с тем концентрация функциональных групп в системе 5 существенно ниже, т.е. константа скорости для системы 5 значительно выше, чем для системы 4. Мы предположили, что увеличение скорости гидросилилирования в системе 5 связано с уменьшением электронной плотности соединенного с винильной группой атома кремния при переходе от ВК-2 к ВК-89. Для подтверждения этого предположения были проведены кинетические исследования гидросилилирования в смеси ГС-42 + ВК-2 + олигодиметилсилоксан (система 6). Эта система является аналогом системы 4, в которой присутствует олигодиметилсилоксан, выполняющий роль инертного растворителя и обеспечивающий такую же концентрацию функциональных групп, как в системе 5. Результаты представлены в таблице и на рис. 3.

Сопоставление скоростей гидросилилирования в системах 5 и 6 показывает, что реакция в системе 5 протекает быстрее; это подтверждает наше предположение.

Ниже даны значения скорости реакции w гидросилилирования в системе 5 при различных концентрациях с катализатором ДЦПД-Pt (реакция имеет первый порядок по катализатору).

$c \times 10^6$, моль/л	10.8	5.5	1.1
$w \times 10^5$, моль/л с	12.5	5.4	1.1

Таким образом, приведенные результаты показывают, что активность системы гидросилили-

рования определяется стабильностью переходного комплекса, образуемого катализатором и исходными реагентами. Именно высокая способность гидрид- и винилсилоксана вступать в комплексообразование с Pt, а также достаточная лабильность переходного состояния обеспечивают высокую скорость гидросилилирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А., Соучек И., Хананашвили Л.М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 7. С. 1233.
2. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation / Ed. by Marciniec B. Oxford: Pergamon Press, 1992.
3. The Chemistry of Organic Silicon Compounds / Ed. by Rappoport Z., Apeloig Y. New York: Wiley, 1998. V. 2. P. 1687.
4. Lewis L.N. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5998.
5. Скворцов Н.К. // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 5. С. 961.
6. Lappert M.F., Scott F.P.E. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 492. P. 11.
7. Гар Т.К., Буяков А.А., Кисин А.В., Миронов В.Ф. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 1589.
8. Скворцов Н.К., Трофимов А.Е., Титов К.Э., Спевак В.Н., Васильев В.В. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 3. С. 574.
9. Титов К.Э., Гавриленко Ф.А., Воробьев-Десятовский Н.В., Скворцов Н.К. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 9. С. 1942.

10. Трофимов А.Е., Спевак В.Н., Лобадюк В.И., Скворцов Н.К., Рейхсфельд В.О. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 9. С. 2048.
11. Де Векки Д.А., Ольшеев В.А., Спевак В.Н., Скворцов Н.К. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 12. С. 2017.
12. Selin T.G. Pat 3457290 USA. 1969.
13. Chatt J., Vallarino L.M., Venanzi L.M. // J. Chem. Soc. 1957. V. 6. P. 2496.
14. Терентьев А.П. Органический анализ. М.: Химия, 1966.

The Effect of Structure of Organosiloxanes on Their Reactivity in Hydrosilylation

A. V. Tsareva*, I. M. Churilova**, Yu. V. Isaev**, V. V. Kireev*, and V. M. Kopylov**

*Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

**State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

Abstract—The hydrosilylation of vinylsiloxanes, $\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_3$ and $\text{ViMeSi(OSiMe}_3)_2$, by oligomeric hydrosiloxanes, $\text{Me}_3\text{SiO}[[\text{HMeSiO}]_1[\text{Me}_2\text{SiO}]_4]_m\text{SiMe}_3$ and $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12}\text{SiMe}_2\text{H}$, in the presence of Pt(0) and Pt(II) complexes with nonconjugated dienes was studied. It was found that hydrosiloxanes with the $\equiv\text{Si}-\text{H}$ terminal bond had a higher activity in hydrosilylation as compared to hydrosiloxanes containing this bond in the backbone and the activity of vinylsiloxanes depended on the hydrosiloxane and catalyst used. The series of activity of the catalysts studied was determined. It was shown that a change in the length of vinylsiloxane chain from 2 to 89 siloxane units led to an increase in the hydrosilylation rate.