

УДК 541.64:547.1'128

ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ГИДРОСИЛИРИРОВАНИЕ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ С НЕСОПРЯЖЕННЫМИ ДИЕНАМИ

© 2005 г. А. В. Царева*, 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 14.04.2004 г.
Принята в печать 24.08.2004 г.

Исследовано влияние ряда ацетиленовых спиртов C_3 – C_6 на гидросилирирование олигомерных органосилоксанов с винильными и гидридными связями в присутствии комплексов Pt(0) и Pt(II). Наибольшую ингибирующую способность проявляют спирты с β -положением групп OH относительно тройной связи и наличием электронодонорных заместителей у атома углерода, связанного с гидроксильной группой. Уменьшение степени окисления атома платины в каталитическом комплексе (Pt(II) \longrightarrow Pt(0)) также улучшает ингибирование вследствие образования наряду с π -комплексами более стабильных σ -комплексов платины с ацетиленовыми спиртами.

Силоксановые композиции, отверждающиеся по реакции гидросилирирования, находят широкое применение в различных областях промышленности. Вместе с тем готовые к использованию композиции имеют существенный недостаток – они требуют пониженной температуры хранения и введения ингибиторов. В настоящее время, в основном в патентной литературе, накоплено значительное количество данных по применению различных классов соединений в качестве ингибиторов комплексных платиновых катализаторов [1–13]. Предлагают использовать олефиновые и ароматические ненасыщенные амиды [2], ацетиленовые соединения [3, 4], олефиновые ненасыщенные изоцианаты [5], олефиновые силоксаны [6], ненасыщенные сложные эфиры [7], спирты, нитрилы [12], диазины [13], ацетиленовые спирты [1, 3], малеаты и производные фумаровой кислоты [7]. Анализ патентной литературы показывает, что наиболее широко используемыми и перспективными ингибиторами являются ацетиленовые спирты. Однако в литературе отсутствуют исследования, которые бы обосновывали вы-

бор того или иного ацетиленового спирта в качестве ингибитора, нет также сведений о влиянии их строения на ингибирующие свойства. В связи с этим цель настоящей работы – изучение влияния строения ацетиленовых спиртов на их ингибирующую способность в реакции гидросилирирования, катализируемой комплексами Pt(0) и Pt(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали винилолигодиметилсилоксан общей формулы $(CH_2=CH)Me_2Si[OSiMe_2]_8OSiMe_3$ (BK-89)¹, полученный взаимодействием 1,3-дивинилтетретильтрисилоксана, гексаметилдисилоксана и октаметилциклотрасилоксана. Этот олигомер является смесью дифункциональных, монофункциональных и несодержащих винильных групп олигодиметилсилоксанов; средний состав BK-89 соответствует приведенной выше формуле: содержание винильных групп 0.41 мас. %, вязкость $\eta_{20} = 220 \times 10^{-6}$ м²/с. Второй олигомер – олигометилгидриддиметилсилоксан (ГС-42) с концевыми

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.

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

триметилсилильными группами и статистическим распределением по цепи диметильных и метилгидридных силоксановых звеньев в мольном соотношении 4 : 1; содержание гидридных групп 0.266%, $\eta_{20} = 34 \times 10^{-6}$ м²/с. Методики синтеза олигомеров, а также проведения гидросилирования описаны в работе [14]. Выбранная нами реакционная система моделирует реальные системы гидросилирования, но при этом в ней не проявляются эффекты, связанные с нарастанием вязкости реакционной смеси.

В качестве катализаторов применяли комплексы Pt(0) и Pt(II) с несопряженными диенами: бис-(η^4 -1,3-дивинилтетраметилдисилоксан)- μ -(1,3-дивинил-тетраметилдисилоксан)диплатина $[(CH_2=CH(CH_3)_2Si)_2O]_3Pt_2^0$ (**ВП-1**), бис-(дициклопентадиенэтокси)- $\mu\mu'$ -диэтоксидиплатина(II) $[(C_{10}H_{12})Pt(OCH_2CH_3)_2]_2$ (**ДЦПД-Pt**), дициклопентадиендихлорплатина(II) $(C_{10}H_{12})PtCl_2$ (**ДЦПД-Pt-Cl**); все катализаторы получали по методике [15].

В работе использовали реактивные ацетиленовые спирты, чистота которых составляла не менее 98%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На способность ацетиленового спирта к комплексообразованию с платиной могут оказывать влияние как положение тройной связи и гидроксильной группы, так и природа заместителя у атома углерода с гидроксильной группой. В связи с этим реакцию гидросилирования ВК-89 олигогометилгидридсилоксаном ГС-42 проводили в присутствии следующих ацетиленовых спиртов: 2-пропин-1-ол, 1-фенил-2-пропин-1-ол, 2-метил-3-бутил-2-ол, бутил-1-ол, 2-бутил-1-ол, 3-гексин-2,5-диол.

Ацетиленовый спирт вводили в реакционную смесь в виде комплекса с катализатором, который получали смешением растворов выбранного спирта и катализатора в заданных соотношениях и последующим выдерживанием в течение 12–15 ч при комнатной температуре. Мольное соотношение катализатор : ацетиленовый спирт изменяли от 1 : 10 до 1 : 50.

Гидросилирование проводили при температуре 50°C, одинаковой концентрации функцио-

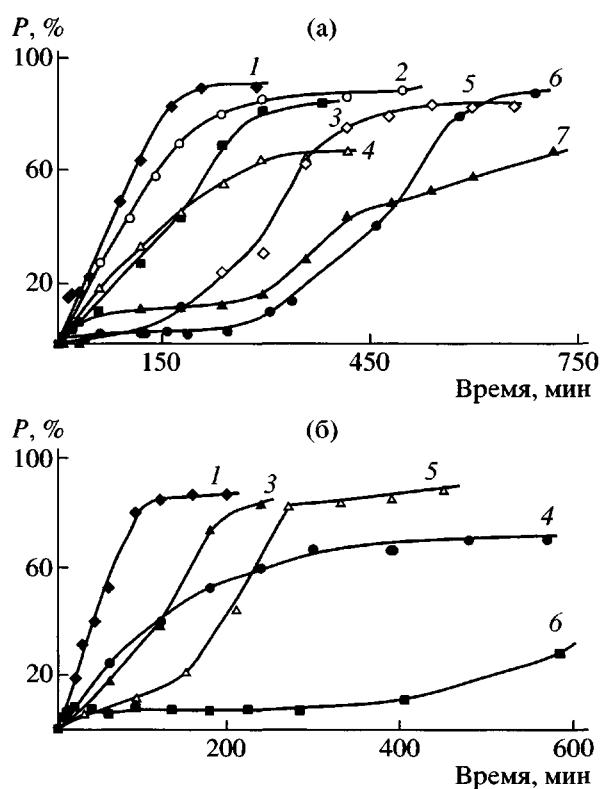


Рис. 1. Временная зависимость конверсии ГС-42 при гидросилировании ВК-89 (эквифункциональное соотношение силоксанов) в присутствии ДЦПД-Pt (а) и ДЦПД-Pt-Cl (б) при 50°C и концентрации катализатора 10.2×10^{-6} моль/л. Мольное соотношение катализатор : ацетиленовый спирт = 1 : 30 (а) и 1 : 50 (б): 1 – без ацетиленового спирта, 2 – 3-гексин-2,5-диол, 3 – 3-бутил-1-ол, 4 – 2-бутил-1-ол, 5 – 1-фенил-2-пропин-1-ол, 6 – 2-метил-3-бутил-2-ол, 7 – 2-пропин-1-ол.

нальных групп Si–Н и Si–винил в реакционной смеси 0.136 моль/л.

На рисунке 1а представлены временные зависимости конверсии ГС-42 по группам Si–Н в ходе реакции гидросилирования в присутствии ДЦПД-Pt и ацетиленовых спиртов при мольном соотношении катализатор : спирт = 1 : 30, в таблице приведены скорости соответствующих реакций w , вычисленные по наклону линейного участка кинетической кривой при конверсии в среднем 10–60% и одинаковой концентрации гидрида платины. Для сравнения на нем представлены также данные по гидросилированию без добавки ацетиленового спирта. Видно, что введенный в реакцию ацетиленовый спирт понижает скорость гидросилирования, а в отдельных случаях конечную конверсию гидридных групп. Кроме того, в некоторых системах реакция идет с индукцион-

Индукционные периоды и скорости реакции гидросилилирования в системе ВК-89 + ГС-42 (эквифункциональное соотношение реагентов) в присутствии исследованных катализаторов ($c_{\text{кат}} = 10.2 \times 10^{-6}$ моль/л) и добавок ацетиленовых спиртов ($T = 50^\circ\text{C}$)

Ингибитор	Мольное соотношение катализатор : ингибитор	Индукционный период, мин	Скорость реакции $w \times 10^4$, моль/л с
Катализатор ДЦПД-Рт			
2-Метил-3-бутин-2-ол	1 : 0	0	12.15
	1 : 10	0	8.42
	1 : 30	300	6.41
2-Пропин-1-ол	1 : 10	0	8.89
	1 : 30	220	5.11
1-Фенил-2-пропин-1-ол	1 : 30	170	6.62
2-Бутин-1-ол	1 : 30	0	4.51
	1 : 50	0	3.61
	1 : 30	0	7.14
3-Бутин-1-ол	1 : 50	0	5.51
	1 : 30	0	7.8
Катализатор ДЦПД-Рт-Cl			
2-Метил-3-бутин-2-ол	1 : 0	0	20.20
	1 : 30	100	10.51
	1 : 50	>600	—
2-Пропин-1-ол	1 : 30	0	17.42
	1 : 50	0	10.22
1-Фенил-2-пропин-1-ол	1 : 30	45	11.04
	1 : 50	120	11.56
3-Бутин-1-ол	1 : 50	0	10.60
2-Бутин-1-ол	1 : 50	0	5.19
Катализатор ВП-1			
2-Пропин-1-ол	1 : 0	0	19.81
	1 : 30	>1200	—
	1 : 30	520	2.02
1-Фенил-2-пропин-1-ол	1 : 30	0	13.38
2-Бутин-1-ол	1 : 30	0	18.50
3-Бутин-1-ол	1 : 30	0	14.51
3-Гексин-2,5-диол	1 : 30	0	

ным периодом. С учетом продолжительности индукционного периода и скорости реакции исходные спирты по ингибирующей способности можно расположить в следующий ряд: 2-метил-3-бутин-2-ол > 2-пропин-1-ол > 1-фенил-2-пропин-1-ол > 2-бутин-1-ол > 3-бутин-1-ол > 3-гексин-2,5-диол.

Данный ряд ингибиторов по оказываемому ими действию можно условно разделить на две группы: активные и малоактивные. К активным ингибиторам относятся первые три спирта, при их введении наблюдается значительный индукци-

онный период (~170–300 мин) и сохраняется достаточно высокая последующая скорость процесса (рис. 1а, кривые 5–7; таблица). Малоактивными ингибиторами являются 2-бутин-1-ол, 3-бутин-1-ол и 3-гексин-2,5-диол, которые дают лишь незначительное замедление реакции, а индукционный период отсутствует (рис. 1а, кривые 2–4; таблица). Следует отметить, что увеличение количества малоактивных спиртов в реакционной смеси (соотношение катализатор : ингибитор = 1 : 50) не приводит к усилению ингибирующего эффекта. Мы попытались выяснить, как будет сказываться уменьшение количества спирта в реакционной

смеси в случае ацетиленовых спиртов с высокой активностью. Было найдено, что при уменьшении соотношения катализатор : ингибитор до 1 : 10 исчезает индукционный период реакции, а сам процесс гидросилирирования лишь незначительно замедляется (таблица), т.е. 10-кратного избытка ацетиленового спирта недостаточно для проявления его ингибирующего действия.

Анализ полученного ряда показывает, что наибольшую ингибирующую способность проявляют спирты, в которых группа OH находится в β -положении относительно тройной связи. Кроме того, электронодонорные заместители у атома углерода, связанного с гидроксильной группой, повышают активность ингибиторов.

Найденные закономерности связаны с образованием комплекса исходного катализатора с введенным в реакцию ацетиленовым спиртом и хорошо согласуются с современными представлениями о природе связи в металлоорганических соединениях платины с ацетиленами [16–19]. Как известно, в случае комплексов Pt(II) и ацетиленовых спиртов проявляется как донорно-акцепторное взаимодействие металла с тройной связью, которое наблюдается в случае обычных π -ацетиленовых комплексов, так и дополнительное взаимодействие гидроксильной группы спирта с атомом Pt. По-видимому, именно при β -положении гидроксильной группы относительно тройной связи стерические затруднения для связывания с Pt будут минимальными. С другой стороны, наличие заместителей с положительным индукционным эффектом у углеродного атома, связанного с гидроксильной группой, будет усиливать взаимодействие гидроксила с металлом, повышая устойчивость образующегося комплекса (2-метил-3-бутин-2-ол > 2-пропин-1-ол > 1-фенил-2-пропин-1-ол). Наличие заместителя с положительным индукционным эффектом у атома углерода с тройной связью (2-пропин-1-ол > 2-бутин-1-ол > 3-гексин-2,5-диол), а также удаление группы OH от тройной связи (2-пропин-1-ол > 3-бутин-1-ол) будут ослаблять взаимодействие Pt с ацетиленовым спиртом, увеличивая лабильность комплекса.

При проведении гидросилирирования в присутствии ДЦПД-Pt-Cl, также являющегося более активным катализатором гидросилирирования по сравнению с ДЦПД-Pt [14], при мольном соотношении катализатор : ацетиленовый спирт = 1 : 30

все исследованные ингибиторы показали низкую активность (непродолжительный индукционный период и незначительное понижение скорости процесса) (таблица). С увеличением указанного соотношения до 1 : 50 влияние ацетиленовых спиртов на реакцию начинает сказываться, однако ДЦПД-Pt-Cl все равно ингибируется гораздо хуже, чем его не содержащий хлора аналог. Это проявляется в меньшей продолжительности индукционного периода (от 120 мин) и большей скорости гидросилирирования на активном участке (рис. 1б, таблица). Вместе с тем и в присутствии ДЦПД-Pt-Cl ацетиленовые спирты по их ингибирующей способности располагаются в тот же ряд, что и при гидросилирировании с ДЦПД-Pt. Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением активности катализатора сохраняются отмеченные выше особенности влияния ацетиленовых спиртов на реакцию, однако для проявления их ингибирующего действия необходимо использовать большие количества спирта.

Ряд активности ацетиленовых спиртов сохраняется и при использовании в качестве катализатора ВП-1 – комплекса Pt(0), совпадающего по активности с ДЦПД-Pt-Cl [14], но при этом происходит усиление действия более активных ингибиторов (2-метил-3-бутин-2-ол > 2-пропин-1-ол > 1-фенил-2-пропин-1-ол) – значительно увеличивается продолжительность индукционного периода (более 600 мин) и уменьшается скорость гидросилирирования по сравнению с комплексами Pt(II) (таблица). Повышение активности ингибиторов в данном случае, по-видимому, может быть связано с тем, что для Pt(0) возможно образование как π - так и σ -комплексов с ацетиленовым спиртом [18], причем σ -комpleксы являются еще более стабильными.

Приведенные результаты показывают, что для всех исследованных комплексов Pt с несопряженными диенами проявляется близкое влияние добавок ацетиленовых спиртов на реакцию гидросилирирования. Основываясь на современных представлениях о механизме реакции гидросилирирования [20], можно предположить, что ингибирование идет по конкурентному типу, т.е. связано с преимущественным образованием переходного комплекса ингибитора с платиновым катализатором, поэтому все факторы, способствующие образованию стабильного комплекса, будут усиливать эффективность ингибитора. Для

ацетиленовых спиртов повышение стабильности комплекса с катализатором может быть достигнуто за счет строения спирта, в частности, β -положения гидроксильной группы относительно тройной связи и наличия электронодонорных заместителей у атома углерода, связанного с гидроксильной группой. Уменьшение степени окисления Pt с II до 0 в катализаторе гидросилирования также улучшает ингибицию, поскольку в этом случае будут образовываться не только π , но и более стабильные σ -комpleксы Pt(0) с ацетиленовыми спиртами. Наконец, увеличение концентрации ингибитора в реакционной смеси усиливает его действие.

Важность наличия гидроксильной группы в ацетиленовом соединении для процесса ингибиции была продемонстрирована при исследовании гидросилирования в присутствии фенилацетилена. Последний не оказывает практически никакого влияния на гидросилирование вплоть до соотношения ВП-1 : PhC≡CH = 1 : 50. Эти данные свидетельствуют о том, что из-за более низкой по сравнению с ацетиленовым спиртом стабильности комплекса платина–ацетилен (дополнительного взаимодействия лиганда с платиной за счет гидроксильной группы в этом случае не наблюдается) реагенты беспрепятственно участвуют в гидросилировании.

Между тем слишком высокая стабильность комплексов ряда лигандов с платиной не позволяет использовать эти соединения в качестве ингибиторов. Так, при добавлении к реакционной системе с катализатором ВП-1 разного количества Ph₃P, вплоть до мольного соотношения ВП-1 : Ph₃P = 1 : 2, гидросилирование полностью ингибируется до 110°C. Таким образом, ацетиленовые спирты являются наиболее приемлемыми ингибиторами гидросилирования из всех исследованных типов соединений, работающими в широком диапазоне концентраций.

В литературе, посвященной ингибиторам гидросилирования, предполагают, что разложение ингибиированного комплекса происходит за счет улетучивания ингибитора из реакционной системы при повышении температуры [1]. Мы считаем, что существует другая возможность удаления ингибитора с платинового центра, связанная с гидросилированием координированного ацетиленового спирта. Гидросилирование аце-

тиленовых спиртов в присутствии комплекса Pt описано в работе [20], и представленные выше результаты хорошо описываются в рамках предлагаемой концепции. Реакция гидросилирования в присутствии ацетиленовых спиртов, проявляющих хорошую ингибиющую способность, проходит с индукционным периодом, продолжительность которого зависит от стабильности комплекса катализатор–ингибитор и концентрации ингибитора в реакционной массе. В течение этого времени происходит гидросилирование ацетиленового спирта, после полной конверсии которого начинается гидросилирование винилорганических соединений. Следовательно, в изучаемом нами случае имеет место не ингибиция в классическом смысле, а конкурентное гидросилирование; но поскольку количество вводимого спирта незначительно, соотношение групп Si–H : Si–винил при этом практически не нарушается. Такой вывод подтверждается тем обстоятельством, что скорость гидросилирования на активном участке одинакова для всех использованных ацетиленовых спиртов и сопоставима со скоростью реакции без добавок ингибитора. При введении ингибитора, не способного вступать в реакцию гидросилирования, в частности Ph₃P, освобождение ингибитора из координационной сферы Pt может происходить только за счет смещения равновесия в комплексе катализатор–ингибитор в сторону его диссоциации при увеличении температуры. Однако вследствие высокой стабильности этого комплекса количество каталитических центров со свободными координационными местами, по-видимому, остается незначительным. Это проявляется в очень низкой скорости гидросилирования в системах с добавками Ph₃P даже при температурах выше 110°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Ridder L. Pat. 6642184 USA. 2003.
2. Melancon K. Pat. 4337332 USA. 1982.
3. Kookootsedes G.J., Plueddemann E.P. Pat. 3445420 USA. 1969.
4. Eckberg R.P. Pat. 4347346 USA. 1982.
5. Berger A., Hardman B.B. Pat. 3882083 USA. 1975.
6. Lee C.-L., Marko W. Pat. 3989667 USA. 1976.
7. Lo P.Y.K., Thayer L.E., Wright A.P. Pat. 4562096 USA. 1985.

8. Shirahata A., Sasaki S. Pat. 4465818 USA. 1984.
9. Chandra G., Lo P.Y.K. Pat. 4472563 USA. 1984.
10. Bobear W.J. Pat. 4061609 USA. 1977.
11. Anciaux A.T. Pat. 3418731 USA. 1968.
12. Chalk A.J. Pat. 3344111 USA. 1967.
13. Eichenhofer K.-W., Toepesch H. Pat. 4043977 USA. 1977.
14. Царева А.В., Чурилова И.М., Исаев Ю.В., Киреев В.В., Копылов В.М. // Высокомолек. соед. 2005. № 1. С. 22.
15. Chatt J., Vallerino L.M., Venanzi L.M. // J. Chem. Soc. 1957. V. 6. P. 2496.
16. Леонова Е.В., Сюндюкова В.Х., Денисов Ф.С., Ко-ридзе А.А., Хандкарова В.С., Рубежов А.З. Ко-бальт, никель, платиновые металлы. М.: Наука, 1978.
17. Chatt J., Guy R.G., Duncanson L.A., Thompson D.T. // J. Chem. Soc. 1963. V. 11. P. 5170.
18. Nelson J.H., Jonassen H.B., Roundhill D.M. // Inorg. Chem. 1969. V. 6. P. 2591.
19. Rochon F.D., Theophanides T. // Can. J. Chem. 1968. V. 46. P. 2973.
20. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation / Ed. by Marciniec B. Oxford: Pergamon Press, 1992.

The Effect of Acetylenic Alcohols on Hydrosilylation of Organosiloxanes in the Presence of Platinum Complexes with Nonconjugated Dienes

A. V. Tsareva*, 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 effect of C₃–C₆ alkynols on the hydrosilylation of oligomeric organosiloxanes with vinyl and hydride bonds in the presence of Pt(0) and Pt(II) complexes was studied. It was shown that the strongest inhibiting ability was manifested by alcohols with the OH group in the β-position relative to the triple bond and with electron-donating substituents on the carbon atom bearing the hydroxyl group. A decrease in the oxidation number of the platinum atom in the catalytic complex (Pt(II) → Pt(0)) also enhances the inhibition as a result of the formation (along with π complexes) of more stable σ complexes of platinum with acetylenic alcohols.