

УДК 547.245

ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ “ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – РАСТВОРИТЕЛЬ”. ЧАСТЬ 2. МЕТИЛ(ВИНИЛ)СИЛОКСАНОВЫЕ РАСТВОРЫ

© 2022 г. Н. В. Климова^{1,*}, А. Г. Иванов¹, А. В. Лебедев¹, академик РАН П. А. Стороженко¹

Поступило 22.06.2022 г.
После доработки 02.08.2022 г.
Принято к публикации 24.08.2022 г.

Изучены окислительно-восстановительные процессы в системе $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисиоксан, как в присутствии этанола и триметилхлорсилана, так и без них методами спектроскопии ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР и ГЖХ. Установлено, что хлориды Pt(IV) и Pt(II) катализируют реакции гидрохлорирования винильных групп с превращением их в β -хлорэтильные и элиминирование последних с образованием этилена и диметилхлорсиланов. На основании проведенных исследований предположена возможная координация Pt(0) с силоксановой группой. Предложен способ получения высокотемпературного катализатора гидросилилирования, состоящего из наноразмерной Pt(0) и триметилсиллилсилката, который успешно апробирован на практике для отверждения компаундов типа СИЭЛ.

Ключевые слова: платинохлористоводородная кислота, коллоидная платина, винилсилоксаны, комплексы с силоксанами, катализатор Карstedта, β -элиминирование, триметилсиллилсилкат, высокотемпературное гидросилилирование

DOI: 10.31857/S2686953522600337

ВВЕДЕНИЕ

В результате анализа литературных данных установлено, что комплексы Pt(0) проявляют большую стабильность, чем комплексы Pt(II) [1]. Устойчивость координации, например, олефинов определяется σ -акцепторными и π -донорными свойствами металла [2]. Высокое сродство к электрону металла должно приводить к увеличению вклада σ -компоненты металл–олефин в химическую связь, тогда как низкое значение энергии возбуждения (фотовозбуждение) увеличивает вклад π -компоненты металл–олефин. Так, например, Pt(0) является одновременно хорошим σ -акцептором (2.40 эВ) и хорошим π -донором (3.28 эВ), а Pt(II) – только хорошим π -донором (3.39 эВ) и плохим σ -акцептором (19.42 эВ). Из этого можно констатировать, что Pt(0) образует более прочную связь с олефином, чем Pt(II). К такому же выводу пришли Кларк и соавт. [3], изучая рентгеноэлектронные спектры комплексов Pt(II) и Pt(0).

На практике применение комплексов Pt(0), модифицированных кремнийорганическими соединениями, содержащими винильную группу, такими как $[\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$, $\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Vi}$ (здесь и далее $\text{Vi} = \text{CH}=\text{CH}_2$) или $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ [4], либо одним из силанов $\text{R}_a\text{R}'_b\text{SiX}_{4-a-b}$ или силоксанов $\text{R}_c\text{R}'_d\text{SiO}_{(4-c-d)/2}$, или циклосилоксанов $[\text{RR}'\text{SiO}]_4$ (где R – насыщенный углеводородный заместитель, R' – ненасыщенный углеводородный заместитель, X – гидролизующийся заместитель, $a = 0-2$, $b = 1-4$, $c = 0-2$, $d = 0.0002-3$, $c + d = 1-3$) [5, 6] является приоритетным для проведения реакций гидросилилирования.

Непредельные олигосилоксаны, образующиеся при приготовлении, например, катализатора Карstedта (КК), помимо винильных имеют в своем составе небольшое количество хлорэтильных заместителей ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), а газообразные продукты состоят в основном из этилена и бутадиена [7].

Установлено, что хлориды платины могут выступать как кислоты Льюиса в перераспределении силокси-звеньев в олигосилоксанах [8].

Несмотря на уже опубликованные работы по получению β -хлорэтилсилана в присутствии кислоты Льюиса (AlCl_3) [9] и по β -элиминированию

¹Государственный научный центр РФ
Акционерное Общество “Государственный ордена
Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
институт химии и технологии элементоорганических
соединений”, 105118 Москва, Россия

*E-mail: nk20160412@gmail.com

β -хлорэтильных групп в силанах под действием температуры [10], Льюис и соавт. предположили, что $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и $\equiv\text{Pt}-\text{Cl}$ обменивались группами с образованием $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ и $\equiv\text{Pt}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ [7].

Также отмечено [11], что в КК платина находится в основном в виде Pt(0) и частично – в виде Pt(II). Высказано предположение, что Pt(II) образуется в результате взаимодействия Pt(0) с HCl, выделяющейся в результате гидролиза разновидностей силилхлорида. Это вызывает некоторые сомнения, т.к. хлориды платины, как известно, получают действием на металлическую платину “царской водки” [12].

Коллоидная Pt(0) значительно более активна, чем Pt(II). При использовании codPtCl_2 (cod = циклооктадиен) в реакции гидросилилирования наблюдается индукционный период, а при использовании коллоида Pt(0) в качестве катализатора он отсутствует [13]. Причем продолжительность периода индукции соответствует времени, необходимому для образования коллоида Pt(0) из codPtCl_2 .

В работе [14] показано, что коллоидная платина в виде кристаллитов платины диаметром 1–5 нм образуется в результате реакций КК с группами $\equiv\text{SiH}$ в реакции гидросилилирования, при этом стадия восстановления Pt(II) до Pt(0) является обычно периодом индукции.

Марко и соавт. [15] отметили, что гидросилилирование на КК имеет ряд недостатков, например таких, как образование изомерных олефинов (от 20 до 40%), восстановленного алкена и продуктов дегидроконденсации.

Более позднее исследование [16] показало, что наночастицы Pt(0) столь же эффективны, как и КК. Образование коллоидов Pt(0) во время реакций гидросилилирования не обязательно приводило к его дезактивации. Было обнаружено, что коллоиды Pt(0), используемые в тех же концентрациях, что и КК, столь же эффективны и селективны, и также способствовали только антитарковниковскому присоединению группы $\equiv\text{SiH}$ к связи C=C (как и большинство платиновых катализаторов). В первые минуты реакции и КК, и Pt(dba)₂ (dba = дибензилиденацетон) более активны, чем наночастицы Pt(0). Но все катализаторы проявляли одинаковую активность на поздней стадии реакции. Отмечено, что если коллоиды не были хорошо стабилизированы, то они начинали агломерироваться и их каталитическая активность снижалась.

КК – часто применяемый катализатор гидросилилирования в промышленности, но его нельзя использовать повторно. Поэтому последующие исследования были направлены на использование коллоидной платины на твердых носителях с возможностью удаления ее из зоны реакции.

Так, например, в работе [17] сообщалось о получении, свойствах, кинетике и использовании в качестве гетерогенного катализатора гидросилилирования типа КК, нанесенного на носитель из диоксида кремния. Винилсилоксановые группы были связаны с поверхностью кремнезема путем взаимодействия с винилтриэтоксисиланом. Дальнейшая обработка этого материала водным раствором платинохлористоводородной кислоты приводила к образованию гетерогенного карстедтоподобного катализатора. Такой тип катализатора обладал высокой каталитической активностью при комнатной температуре и атмосферном давлении и возможностью пятикратного использования без заметной потери эффективности.

В работе [18] удалось впервые доказать участие каталитической системы типа “коктейль” в реакции гидросилилирования алкинов и алкенов в присутствии платины на углеродном носителе. Катализаторы типа “коктейль” – это динамические системы, в которых устанавливается равновесие между комплексами металлов, а также их наночастицами и кластерами. Как правило, этот тип каталитической системы реализуется в случае катализаторов, генерируемых *in situ* или при использовании наночастиц как предшественников катализатора. В зависимости от используемых реагентов и условий каждый из активных центров вносит больший или меньший вклад в катализ реакции. Поэтому, при выполнении определенных условий, предложено рассматривать “коктейль” катализаторов как самонастраивающуюся систему для конкретной системы.

Таким образом, на основании литературных данных, была поставлена задача уточнения процессов, протекающих в системах, содержащих $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и винилсилоксаны, а также создания новых эффективных каталитических систем на основе четких представлений о механизме их трансформаций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах Bruker AM-360 (Германия) и AVANCE 600 (Германия) на ядрах ¹H, ¹³C и ²⁹Si в растворе CDCl₃. Все значения химических сдвигов представлены в м. д. относительно ТМС (тетраметилсилан).

Анализ методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) осуществляли на хроматографе “Кристалл 2000” (Россия), колонка 1 м × 3 мм, заполненная неподвижной фазой 5% SE-30 на Chromaton N-AW HMDS, газ-носитель – гелий, детектор – катарометр.

Размер частиц определяли на анализаторах Microtrac Nanotracer Ultra (США) и CIS-100 Ankersmid (Израиль).

Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в избытке спирта. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г, 0.0019 моль) растворяли в этаноле (7.1 г, 0.1544 моль) и добавляли $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (1.08 г, 0.0058 моль). Перемешивали 12 ч при 75°C и 7 ч при 85°C в реакционной колбе с ловушкой для газообразных продуктов, охлаждаемой жидким азотом. Далее реакционную массу упаривали при 5 мм рт. ст., постепенно увеличивая температуру до 100°C . По окончании отгонки низкокипящих компонентов в колбе выпадал черный осадок Pt(0), который декантировали, промывали 3 раза уксусом и прокаливали при 250°C в течение 1 ч. Выделено 0.33 г (0.0017 моль) сухой платины Pt(0) с выходом 89.5%.

Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 г, 0.00095 моль) смешивали с $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (0.18 г, 0.00095 моль). Через 30 мин перемешивания при 50°C цвет осадка поменялся с красного на желтый, а еще через 4 ч стал черным.

Получение H_2PtCl_4 и ее взаимодействие с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном. $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г, 0.0019 моль) смешивали с изопропиловым спиртом (0.11 г, 0.0019 моль) и перемешивали в течение 12 ч при 50°C . Затем к полученному темно-красному раствору добавляли $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (1.06 г, 0.0057 моль), нагревали до 75°C и перемешивали в течение 5 ч до образования черной вязкой жидкости.

Гидрохлорирование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана в присутствии гексагидрата хлорида алюминия. Смесь $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (5 г, 0.0461 моль) и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.17 г, 0.0007 моль) перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. Далее в реакционную массу добавляли $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (2.15 г, 0.0115 моль) и перемешивали в течение 8 ч при 75°C и затем в течение 7 ч при 90°C .

Гидрохлорирование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Смесь $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (5 г, 0.0461 моль) и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 г, 0.0038 моль) перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. В результате образовалась реакционная масса с желтым осадком, в которую добавили $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (2.15 г, 0.0115 моль). Реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч при комнатной температуре и в течение 6 ч при 75°C до образования черной вязкой жидкости.

Получение частично обезвоженной платинохлористоводородной кислоты, ее взаимодействие с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном и этанолом. Смесь $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 г, 0.0058 моль) и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (7.55 г, 0.0695 моль) перемешивали в

течение 6 ч при комнатной температуре. Затем добавили $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (1.08 г, 0.0058 моль) и этанол (0.27 г, 0.0058 моль). Полученную смесь перемешивали при 50°C в течение 12 ч.

Взаимодействие гексахлорплатината (IV) натрия с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном. Смесь Na_2PtCl_6 (0.5 г, 0.0011 моль) и $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ (0.21 г, 0.0011 моль) перемешивали при 50°C в течение 7 ч; видимых изменений не происходило. Далее к реакционной массе добавили 1 каплю концентрированной соляной кислоты, через 30 мин цвет смеси изменился с ярко-оранжевого на белый, а через 6 ч выпал осадок черного цвета.

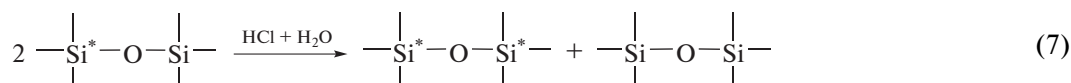
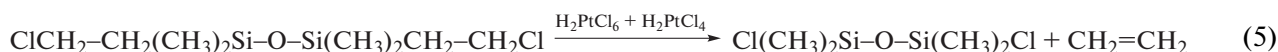
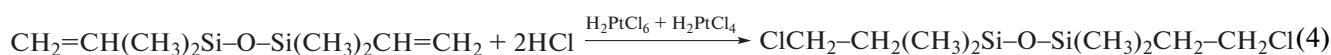
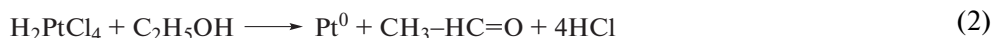
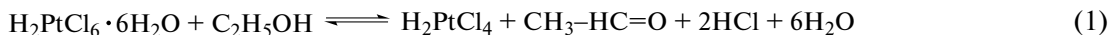
Получение наноразмерных частиц платины и катализатора гидросилилирования на ее основе. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 г, 0.00193 моль) и абсолютированный этиловый спирт (23.04 г, 0.5 моль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 65°C в течение 7 ч до образования частиц Pt(0) черного цвета. Затем из реакционной массы на роторном испарителе отгоняли кислый водно-спиртовой азеотроп при 5 мм рт. ст. и 40°C . Полученный остаток дважды промывали 10 мл свежего этанола, который затем отгоняли под вакуумом. Выделенный продукт сушили под вакуумом 5 мм рт. ст. при комнатной температуре. Получено 0.37 г (98.4 мас. %) черного мелкодисперсного порошка Pt(0) с размером частиц 50 нм–15 мкм. Затем к сухой наноразмерной Pt(0) (0.37 г, 0.0019 моль) добавили триметилсилилсиликат $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}][\text{SiO}_2]$ (336.36 г, 2.3856 моль) и абсолютированный этиловый спирт (30 г, 0.6522 моль). Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Этанол удаляли на роторном испарителе при температуре 60°C под вакуумом 5 мм рт. ст. Выделено 332.35 г (98.7 мас. %) вязкого продукта черного цвета, представляющего собой триметилсилилсиликат с равномерно распределенными в нем наноразмерными частицами платины (0.111 мас. %). pH водной вытяжки продукта равен 6.5. Количество летучих соединений при выдержке при 200°C в течение 2 ч составило не более 0.05 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [1] показано, что октен-1 под действием $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидрохлорируется с образованием 2-хлороктана. С учетом этих и других данных [19, 20] мы приняли за основу, что в ходе получения КК [5, 6] из гексагидрата платинохлористоводородной кислоты и тетраметилдивинилдисилоксана в избытке этанола в присутствии гидрокарбоната натрия возможны следующие процессы: восстановление Pt(IV) \rightarrow Pt(II) \rightarrow Pt(0) (реакции (1), (2))

[1], гидрохлорирование винильных групп (реакция (4)) [9], элиминирование образовавшихся хлорпроизводных $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}\equiv$ с выделением этилена и $\text{ClSi}\equiv$ (реакция 5) [2], гидролиз-конденсация последних (реакция (6)) и перераспреде-

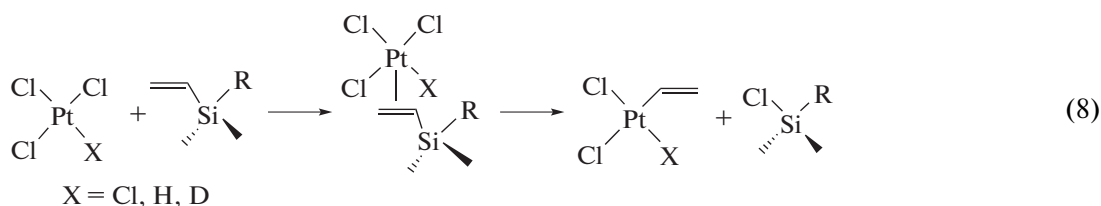
ние силокси-звеньев (реакция (7)) [21]. Гидрокарбонат натрия нейтрализует хлористый водород (реакция (3)), тем самым стимулируя восстановление Pt(IV) до Pt(0), сдвигая равновесие реакций (1) и (2) вправо.

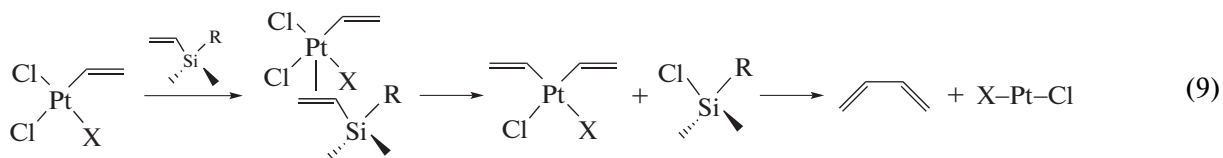


Для подтверждения или опровержения наших предположений мы смешивали $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в мольном соотношении 1 : 3 : 80 соответственно. При комнатной температуре реакционная масса оставалась неизменной, что было установлено методами спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР. После трехчасовой выдержки при 75°C в спектрах ^1H ЯМР наблюдались расширение и снижение интенсивности резонансных сигналов, соответствующих винильным группам, в интервале 3.73–2.62 м. д. На спектре ^{13}C ЯМР появился резонанс со значением $\delta = 60.5$ м. д., что соответствует химическому сдвигу для группы $\text{H}_2\text{C-Cl}$ [22]. По истечении 9 ч содержание винильных групп в составе реакционной массы практически свелось к нулю, согласно данным спектроскопии ^1H ЯМР. Этим же методом установлено, что низкокипящая фракция реакционной массы состояла преимущественно из этанола и следовых количеств ацетальдегида (резонанс протона группы HC=O при $\delta = 9.7$ м. д.). При помощи метода ГЖХ определили, что в состав жидкой части оставшейся реакционной массы в основном входят диметилцик-

лосилоксаны состава $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$, где $x = 3$ (3.08%), 4 (80.5%), 5 (2.3%), 6 (4.65%), 7 (4.47%). На спектре ^{29}Si ЯМР зафиксированы сигналы резонансов при $\delta = -8.5$ м. д. ($x = 3$), -19.3 м. д. ($x = 4$), -21.7 м. д. ($x = 5$), -22.6 м. д. ($x = 6$). Это данные подтвердили наше предположение, что соединения платины H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 катализируют реакции (4) и (5). Образование диметилцикло-силоксанов с нечетным количеством силокси-звеньев ($x = 3, 5, 7$) из дисилоксана $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ возможно только перестраиванием силоксановой цепи по реакции (7).

В результате взаимодействия $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с тетраметилдивинилдисилоксаном в мольном соотношении 1 : 1 в течение 4.5 ч образуются диметилцикло-силоксаны (^{29}Si ЯМР $\delta = -19 \dots -22$ м. д.) и выпадает осадок. По данным спектроскопии ^1H ЯМР интенсивность сигналов резонансов групп $\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\delta = 5.9$ м. д.) в 13 раз ниже, по сравнению с данными для исходного $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Si}]_2\text{O}$. Убывание количества винильных групп возможно по реакциям (4) и (5) либо в результате реакций обмена (8) и (9) [7]:





При этом кристаллогидратная вода в платино-хлористоводородной кислоте расходуется на гидролиз H₂PtCl₆ по уравнению (10) и гидролитическую поликонденсацию дихлордисилоксанов по схемам (6) и (7).



Хлористый водород, образующийся в результате гидролиза H₂PtCl₆, гидрохлорирует винильные группы в дисилоксане с образованием хлорэтильных групп по уравнению (4), которые в свою очередь в данных условиях реакции разлагаются с образованием этилена и 1,3-дихлортетраметилдисилоксана по схеме (5). Поучаствовав в ряде вышеуказанных процессов, HCl выделяется по уравнению (6) и делает возможной реакцию, обратную гидролизу H₂PtCl₆ по схеме (10).

С целью подтверждения протекания реакции (4) нами проведено гидрохлорирование тетраметилдивинилдисилоксана в присутствии классической кислоты Льюиса AlCl₃·nH₂O по реакции Вагнера [9] лишь с той разницей, что хлористый водород генерировался за счет гидролиза триметилхлорсилана гидратированной хлоридом алюминия водой. Наблюдение за изменением состава реакционной массы методом спектроскопии ²⁹Si ЯМР позволило выяснить, что в ней, наряду с триметилхлорсиланом (δ = 29.9 м. д.), гексаметилдисилоксаном (δ = 6.9 м. д.), тетраметилдивинилдисилоксаном (δ = -3.4 м. д.) и циклосилоксанами (δ = -20.8...-21.3 м. д.), образуется новый кремнийорганический фрагмент ClCH₂CH₂(CH₃)₂Si- с химическим сдвигом δ = 11.7 м. д., согласно исследованиям [9].

Сравнение спектров ²⁹Si ЯМР реакционной массы аналогичного эксперимента, где вместо AlCl₃·nH₂O использовали H₂PtCl₆·6H₂O, с вышеуказанными спектрами показало, что они аналогичны. Отличаются только интегральные интенсивности соответствующих резонансов: при использовании AlCl₃·nH₂O они менее интенсивны. Во втором случае гораздо раньше появляется сигнал со значением δ = 11.4 м. д., обусловленный резонансом атомов кремния групп ClCH₂CH₂(CH₃)₂Si-. Винильные группы в дисилоксане гидрохлорируются практически полностью в течение одного часа, что подтверждается отсутствием сигналов резонансов в спектре ¹H ЯМР в виде триплета квартетов со значением δ = 6.2, 6.0 и 5.8 м. д. По истечении 6 ч в реакционной массе обнаруживали только гексаметилдисилок-

сан, диметилциклосилоксаны и следы триметилхлорсилана. Следовательно, образование диметилциклосилоксанов протекает через стадии гидрохлорирования группы CH₂=CHSi≡ с образованием соединения, содержащего группу ClCH₂-CH₂Si≡, по схеме (4), β-элиминированием последних с выделением этилена и Cl(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂Cl по схеме (5) и поликонденсацией хлорсиланов согласно уравнениям (6) и (7).

Чтобы убедиться в том, что соединения Pt(II) также могут катализировать реакции гидрохлорирования (4) и элиминирования (5), мы восстановили H₂PtCl₆·6H₂O до H₂PtCl₄ изопропиловым спиртом в мольном соотношении 1 : 1, как описано в [1]. Затем добавили 3 моля тетраметилдивинилдисилоксана к 1 молю соединения Pt(II) и нагревали полученную реакционную массу в течение 5 ч. На спектре ¹H ЯМР полученного продукта наблюдали уменьшение интенсивности сигналов резонансов при значениях δ = 4.83–6.35 м. д. (-CH=CH₂), что свидетельствовало о протекании реакции гидрохлорирования исходного винилдисилоксана. H₂PtCl₄, полученный восстановлением H₂PtCl₆·6H₂O этанолом и частичным обезвоживанием триметилхлорсиланом, действует на тетраметилдивинилдисилоксан аналогично.

Тетраметилдивинилдисилоксан под действием гексахлорплатината натрия при нагревании в течение 7 ч не претерпевал никаких изменений. Однако при добавлении капли концентрированной соляной кислоты через 6 ч сигналы резонансов протонов групп -CH=CH₂ полностью исчезают и появляются сигналы резонансов группы (CH₃)₂SiO-. Из этого следует, что Na₂PtCl₆ катализирует реакции гидрохлорирования (реакция (4)) и последующее элиминирование (реакция (5)) только в присутствии соляной кислоты.

При нагревании тетраметилдивинилдисилоксана в присутствии концентрированной соляной кислоты и платиновой черни в течение 5 ч никаких изменений не наблюдалось. Это подтверждается сохранением количественного соотношения протонов CH₃- и CH₂=CH-групп, равного 2 : 1, рассчитанного по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов резонансов в спектре ¹H ЯМР в течение всего процесса.

Результаты наших исследований продемонстрировали, что применение комплексов Pt(IV) и Pt(II) в реакции гидросилилирования действительно запускает протекание таких процессов,

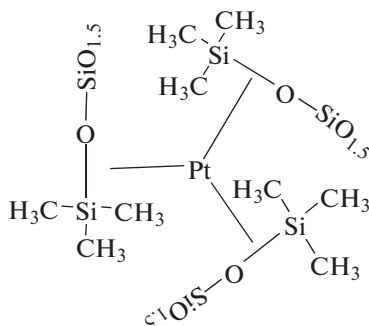


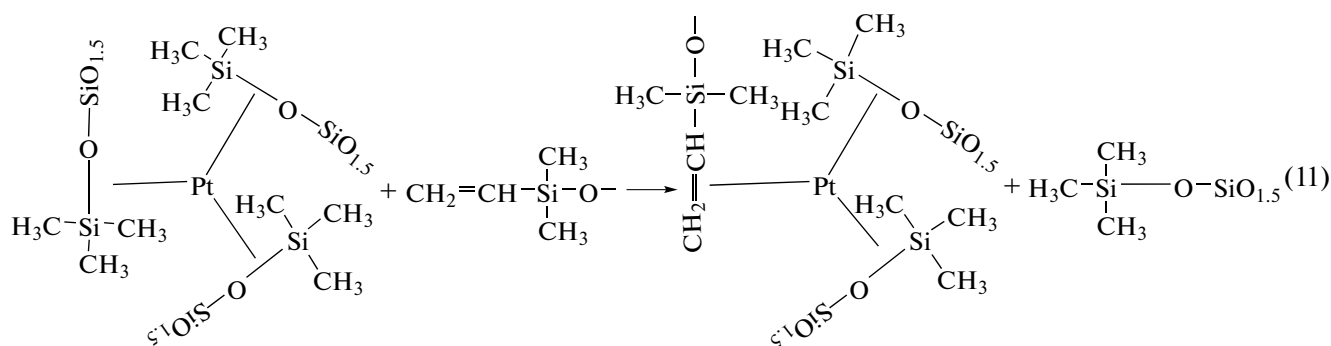
Рис. 1. Комплекс Pt(0) с силоксанами с концевыми триметилсилокси-группами.

как восстановление Pt(IV) \rightarrow Pt(II) \rightarrow Pt(0) с выделением HCl (уравнения (1) и (2)), участие последнего в гидрохлорировании группы $\equiv\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (уравнение (4)) с последующим β -элиминированием β -хлорэтильных заместителей (уравнение (5)), дегидроконденсация $\equiv\text{SiH}$ -групп с выделением водорода и образованием $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ [23], перераспределение силокси-звеньев в силоксановой цепи по схеме (7). Чтобы исключить вышеперечисленные реакции, в ходе которых выделяются газообразные продукты, целесообразным становится применение комплексов Pt(0) и наноразмерной платины. В наиболее выигрышном положении для практического применения в реакции гидросилилирования в этой паре находится наноразмерная платина, поскольку метод ее получения позволяет полностью исключить использование минеральных и органических кислот, воды, спиртов и образование ряда нежелательных примесей. Мы предполагаем, что Pt(0) вполне может образовывать комплексы с силоксанами через их $d_\pi-p_\pi$ -связи, как и с кратными связями органических соединений. Частичная двоевязанность силоксановой связи за счет свободной пары электронов атома кислорода и свободных d -орбита-

лей атома кремния хорошо известна [24]. Причем в силоксанах с концевыми триметилсилокси-группами, например, в триметилсиллилсиликате, координация платины может осуществляться как по трем разным молекулам триметилсиллилсиликата, так и по двум молекулам [20, 25]. Очевидно, что трехкоординационные молекулы должны быть более устойчивыми (рис. 1).

С целью подтверждения гипотезы о высокой эффективности и практической значимости комплексов наноразмерной Pt(0) в реакции гидросилилирования платину, полученную восстановлением гексагидрата платинохлористоводородной кислоты этанолом, смешивали с триметилсиллилсиликатом с таким расчетом, чтобы содержание Pt(0) составляло 0.0011 моль на 100 г силиката. Такой катализатор испытывали в реакции гидросилилирования на смеси винилсодержащих полисилоксанов с гидридсилоксанами без наполнителя (компаунд СИЭЛ 159-230) и с наполнителем (компаунд СИЭЛ 159-191). В отличие от катализаторов Спайера и Карстедта, отверждение вышеуказанных смесей происходит при более высоких температурах, например, 180°C. Предложенный нами катализатор дает возможность внести его в систему на стадии подготовки композиции, тем самым сделать эти композиции однокомпонентными вплоть до окончательного отверждения, что очень удобно для их дальнейшего использования.

Следует отметить, что свежеприготовленная композиция, в отличие от выдержанной в течение недели, отверждается не полностью при 180°C за 30 мин. Возможно, с течением времени происходит частичная переориентация Pt(0) от силоксановых групп на $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы, находящиеся в составе силиконовых каучуков по реакции (11). Образующийся смешанный комплекс и участвует в дальнейшем в реакции гидросилилирования с $\equiv\text{SiH}$ -группой гидридсодержащих силиконов.



Такую же высокую активность проявлял катализатор, приготовленный из триметилсилилсилката и Pt(0), выделенной после дегидроконденсации фенол(метил)силанов катализатором Спайера [26].

ВЫВОДЫ

1. Методами спектроскопии ¹H, ¹³C, ²⁹Si ЯМР и ГЖХ установлено, что в системе H₂PtCl₆·6H₂O–1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан в присутствии этанола протекают следующие взаимосвязанные процессы:

– восстановление H₂PtCl₆·6H₂O этанолом: Pt(IV) → Pt(II) → Pt(0) с выделением HCl, как показано в работе [1];

– гидрохлорирование винильных групп в 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксане с превращением их в β-хлорэтильные;

– элиминирование β-хлорэтильных групп с образованием этилена и диметилхлорсиланов;

– гидролитическая поликонденсация диметилхлорсиланов до диметилциклоксиланов;

– перестраивание силоксановой цепи в диметилсилосиланах.

2. Подтверждено, что комплексы Pt(0) являются наиболее перспективными катализаторами гидросилилирования, отличающимися высокой стабильностью.

3. Предположено, что наноразмерная Pt(0), полученная восстановлением H₂PtCl₆·6H₂O этанолом, образует с триметилсилилсилкатом устойчивый комплекс, являющийся эффективным катализатором гидросилилирования при высоких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климova Н.В., Иванов А.Г., Лебедев А.В., Стороженко П.А. // Докл. РАН. 2022. Т. 504. № 1. С. 29–33. <https://doi.org/10.31857/S2686953522100041>
2. Nyholm R.S. // Proc. Chem. Soc. 1961. P. 273–320. <https://doi.org/10.1039/PS9610000273>
3. Clark D.T., Adams D.B. // Chem. Commun. 1971. P. 602–604. <https://doi.org/10.1039/c29710000602>
4. Willing D.N. Catalysts for the Reaction of ≡SiH with Organic Compounds Containing Aliphatic Unsaturation. Patent USA № 3419593. 1968.
5. Karstedt B.D. Platinum Complexes of Unsaturated Siloxanes and Platinum Containing Organopolysiloxanes. Patent USA № 3775452. 1973.
6. Karstedt B.D. Platinum Complexes of Unsaturated Siloxanes and Platinum Containing Organopolysiloxanes. Patent USA № 3814730. 1974.
7. Lewis L.N., Colborn R.E., Grade H., Bryant G.L., Sumper C.A., Scott R.A. // Organometallics. 1995. V. 14. P. 2202–2213. <https://doi.org/10.1021/om00005a021>
8. Odian G. Principles of Polymerization. Wiley: New York, 1981. P. 549.
9. Wagner G.H., Bailey D.L., Pines A.N., Dunham M.L., McIntira D.B. // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. № 2. P. 367–374. <https://doi.org/10.1021/ie50518a036>
10. Sommer L.H., Bailey D.L., Whitmore F.C. // J. Am. Chem. Soc. V. 76. P. 1613–1618. <https://doi.org/10.1021/ja01635a044>
11. Lewis L.N., Stein J., Gao Y., Colborn R.E., Hutchins G. // Platinum Metals Rev. 1997. V. 41. P. 66–75.
12. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1976. С. 690.
13. Lewis L.N., Lewis N., Uriarte R.J. // Adv. Chem. 1992. P. 541–549. <https://doi.org/10.102/ba-1992-0230.ch037>
14. Lewis L.N., Lewis N. // Chem. Mater. 1989. V. 1. P. 106–114. <https://doi.org/10.1021/cm00001a021>
15. Marko I.E., Sterin S., Buisine O., Mignani G., Branlard P., Tinant B., Declercq J.P. // Science. 2002. V. 298. P. 204–206. <https://doi.org/10.1126/science.1073338>
16. Galeandro-Diamant T., Zanota M.L., Sayah R., Veyre L., Nikitine C., De Bellefon C., Marrot S., Meille V., Thieuleux C. // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 16194–16196. <https://doi.org/10.1039/C5CC05675F>
17. Miao Q.J., Fang Z.P., Cai G.P. // Catal. Commun. 2003. V. 4. № 12. P. 637–639. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.10.006>
18. Ondar E.E., Burykina J.V., Ananikov V.P. // Catal. Sci. Technol. 2022. 12. P. 1173–1186. <https://doi.org/10.1039/D1CY02006D>
19. Chandra G., Lo P.Y., Hitchcock P.B., Lappert M.F. // Organomet. 1987. V. 6. P. 191–192. <https://doi.org/10.1021/om00144a036>
20. Hitchcock P.B., Lappert M.F., Warhurst N.J.W. // Angew. Chem., Int. Ed. 1991. V. 30. № 4. P. 438–440. <https://doi.org/anie.199104381>
21. Копылов В.М., Хананашвили Л.М., Школьник О.В., Иванов А.Г. // ВМС. Сер. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 394–416.
22. Спектральная база данных органических соединений SDBS. // <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb>. (ссылка активна на 20.06.2022)
23. Воронков М.Г., Пухнарович В.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 5. С. 1056–1076.
24. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. Пер. с англ. под ред. В.М. Потапова. М.: Мир, 1966. 190 с.
25. Howard I.A.K. // Acta Cryst. 1982. V. 38. P. 2896–2898. <https://doi.org/S0567740882010255>
26. Климova Н.В., Иванов А.Г., Лебедев А.В., Грачёв А.А., Кузнецова М.Г., Стороженко П.А. // Химия и технология органических веществ. 2020. Т. 16. № 4. С. 4–14. https://doi.org/10.54468/25876724_2020_4_4

PROCESSES IN “ $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –SOLVENT” SYSTEMS. PART 2. METHYL(VINYL)SILOXANE SOLUTIONS

N. V. Klimova^{a,#}, A. G. Ivanov^a, A. V. Lebedev^a, and Academician of the RAS P. A. Storozhenko^a

^a State Scientific Center of the Russian Federation JSC “State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds”, 105118 Moscow, Russian Federation

[#] E-mail: nk20160412@gmail.com

Redox processes in $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyl-disiloxane system both in the presence of ethanol and trimethylchlorosilane and without them were studied by ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopy and GLC. It was found for the first time that Pt(IV) and Pt(II) chlorides catalyze the reactions of hydrochlorination of vinyl groups with their transformation into β -chloroethyl groups and elimination of the latter with the formation of ethylene and dimethylchlorosilanes. Based on the studies carried out, a possible coordination of Pt(0) with the siloxane group was suggested. A method for preparing a high-temperature hydrosilylation catalyst consisting of colloidal Pt(0) and trimethylsilylsilicate has been proposed and successfully tested in practice for curing SIEL-type compounds.

Keywords: chloroplatinic acid, colloidal platinum, vinyl siloxanes, siloxane complexes, Karstedt’s catalyst, β -elimination, trimethylsilylsilicate, high-temperature hydrosilylation