

ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ(II), ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА ПОЛИМЕТИЛЕНСУЛЬФИДЕ

© 2020 г. М. А. Ильина*, Д. А. де Векки

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: ilina_Masha@list.ru

Поступило в Редакцию 10 июля 2019 г.

После доработки 10 июля 2019 г.

Принято к печати 15 июля 2019 г.

Исследованы реакции аллилэтилового, аллилбутилового, аллилглицидилового, аллилбензилового и аллилфенилового эфиров с 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии платины(II), иммобилизованной на полиметиленсульфиде.

Ключевые слова: гидросилилирование, аллиловые эфиры, тетраметилдисилоксан, закрепленный комплекс платины(II), полиметиленсульфид

DOI: 10.31857/S0044460X20010114

Каталитическое гидросилилирование олефинов – ключевая реакция в производстве промышленно важных кремнийорганических соединений, генерируемых с использованием комплексов платины. Высокая и неустойчивая цена платины обуславливает необходимость ее многократного использования, что возможно при пролонгированной работе металлокомплексов. Один из способов стабилизации каталитических свойств контактов, т. е. возможность многократного их применения, – использование металлозакрепленных систем.

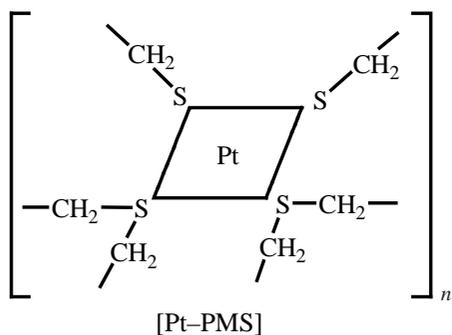
Разработано большое количество закрепленных платиновых и родиевых комплексов, что обусловлено их востребованностью и эффективностью при гидросилилировании олефинов [1–3]. Некоторые из предложенных методов получения таких катализаторов многостадийны и трудоемки, это приводит к существенному удорожанию комплексов такого типа и сводит на нет их преимущества.

В качестве альтернативного закрепленного катализатора нами исследован комплекс платины(II) на полимерном носителе – полиметиленсульфиде [Pt–PMS] (схема 1). Полиметиленсульфид, образующийся при очистке нефти от сероводорода, –

высокоэффективный комплексообразователь, атомы серы которого равномерно распределены по всей цепи и выступают в роли макролиганда (сульфидный и алкилтиолятный лиганды). При хемосорбции K_2PtCl_4 полиметиленсульфидом образуется иммобилизованный *cis*-комплекс. Полиметиленсульфид успешно испытан в ряде регионов РФ в качестве коллектора (сорбента) тяжелых металлов в отработанных катализаторах (золото, платина, палладий), шламах и промывных водах катализаторных фабрик (палладий, серебро), при переработке кино- и фотоматериалов и др. [4], а комплекс [Pt–PMS] хорошо зарекомендовал себя в реакции гидросилилирования винилсилосанов [5].

В связи со стремительным развитием областей применения кремнийорганических соединений и, соответственно, с расширением круга субстратов целесообразно исследовать каталитическую активность [Pt–PMS] при гидросилилировании аллилглицидилового (AlLOGlyc), аллилфенилового (AlLOPh), аллилбензилового (AlLOBn), аллилэтилового (AlLOEt) и аллилбутилового (AlLOBu) эфиров 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном. Особое внимание в рассматриваемом ряду эфиров заслу-

Схема 1.



живает AlIOGlyc, так как эпокисиланы и эпокси-силоксаны, получаемые при его гидросилилирова-нии, применяют в качестве материалов для электроники, судовых покрытий, полупроницающих мембран, материалов с пониженной воспламеняемостью, материалов для космоса и др. [6, 7].

Гидросилилирование аллиловых эфиров 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии [Pt-PMS] протекает преимущественно с образова-нием продуктов γ - и γ,γ -присоединения, т. е. реали-зуется антимарковниковский тип присоединения как за счет одной, так и обеих групп SiH гидросилоксана (схема 2). Продукты β -, β,β - и β,γ -присоединения образуются в значительно меньшем коли-честве, что характерно для гидросилилирования в присутствии платиновых катализаторов [8].

Аллиловые эфиры, наряду с основной реак-цией, подвергаются аллил-пропенильной изомери-зации и восстановлению, а 1,1,3,3-тетраметил-дисилоксан диспропорционирует с образованием линейных силоксанов $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ ($n = 2-4$); кроме того, происходит гидросилилирование аллиловых эфиров образовавшимися силоксанами $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$, протекающее аналогич-но гидросилилированию исходным $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$.

Схема 2.

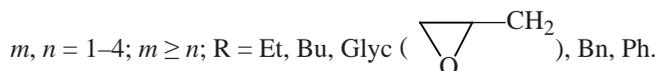
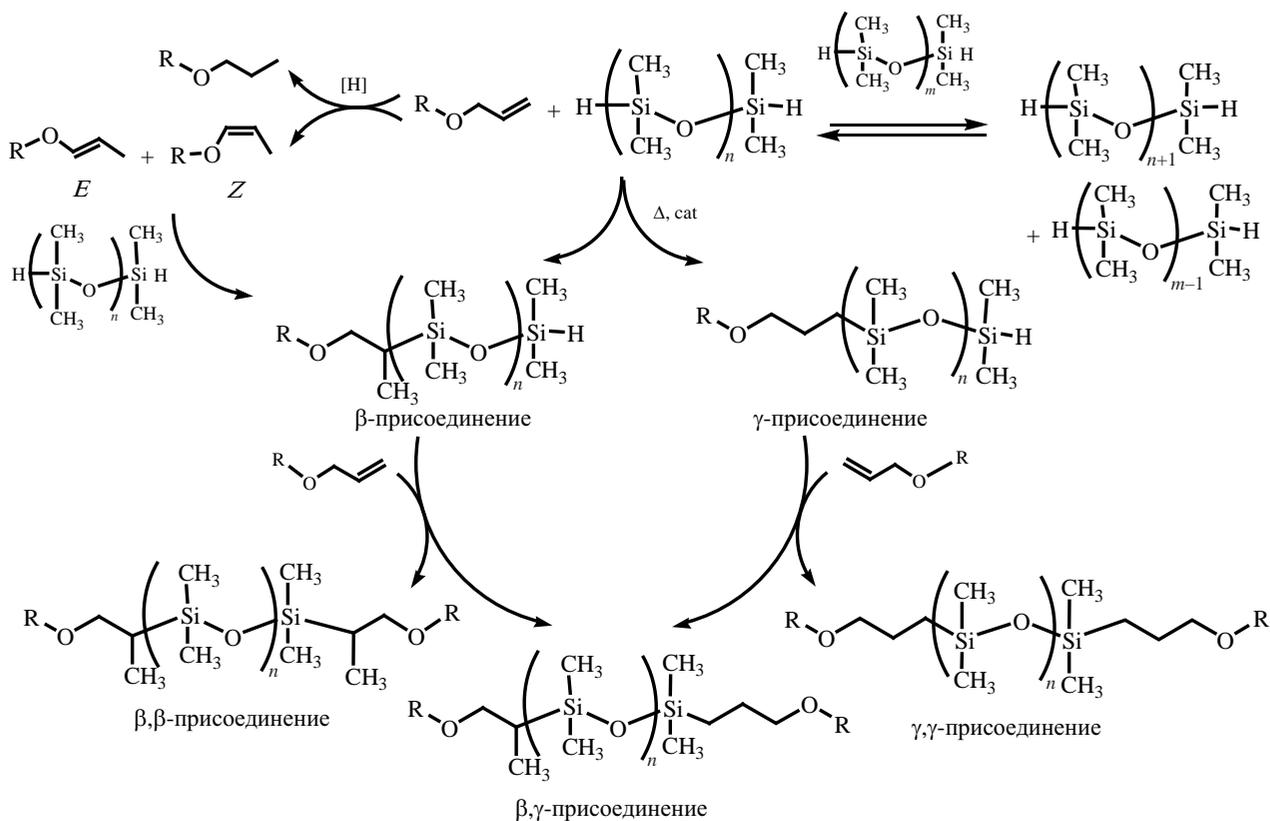


Таблица 1. Гидросилилирование аллиловых эфиров 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии [Pt–PMS]^a

Эфир	Время, ч	T, °C	Конверсия AlOR, %	γ_{Σ} -Селективность, %	$\gamma_{\beta/\gamma}$, %	Состав катализата, %						
						продукт присоединения (HMe ₂ Si) ₂ O					CH ₃ CH=CHOR	Прочее
						β -	γ -	β,β -	β,γ -	γ,γ -		
AlOBu	8	120	99	96.1	97.3/2.7	1.5	60.2	0.4	0.4	13.4	0.2	23.9
AlOEt	7.75		98	95.3	99.7/0.3	0.2	59.2	0	0	14.2	4.0	24.4
AlOBn	8		90	89.8	97.0/3.0	1.7	56.7	0	0.5	14.3	4.6	22.2
AlOPh	22		97	89.8	92.1/7.9	3.9	45.2	0.3	1.3	16.1	3.1	30.1
AlOGlyc	1.25		94	86.4	99.0/1.0	0.6	60.3	0	0	17.3	6.0	15.8
	1.67 ^b		98	93.8	95.2/4.8	3.2	63.6	0	0	16.2	4.3	12.7
	2.3	100	91	95.4	88.4/11.6	3.2	65.0	0	0	9.5	6.2	16.1
	6.5 ^b		91	89.3	92.5/7.5	5.4	61.6	0	2.0	13.8	5.2	12
	7	80	92	92.1	81.9/18.1	5.2	61.0	0	0	9.0	5.2	19.6

^a $c_{Pt} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, мольное отношение эфир:силоксан = 1:1.5. ^b $c_{Pt} = 3 \times 10^{-4}$ моль/л.

Такое побочное превращение аллиловых эфиров и (HMe₂Si)₂O согласуется с общими закономерностями протекания гидросилилирования при использовании как гомогенных, так и гетерогенных комплексов платины и родия, однако другие побочные реакции: раскрытие оксиранового кольца и образование глицидилакрилата [9, 10], α -присоединение [8], дегидрогенативное силилирование [11, 12], элиминирование пропилена [10], димеризация и полимеризация эфиров [8, 11, 13, 14], циклизация силоксанов [15] и т. п. – в присутствии наших каталитических систем отсутствуют.

Кинетические кривые взаимодействия аллиловых эфиров и (HMe₂Si)₂O имеют выраженный S-образный характер, определяющийся индукционным периодом и разноскоростными этапами гидросилилирования (рис. 1). Индукционный период, по-видимому, связан с труднодоступностью платины в полиметилсульфидном комплексе; последующий низкоскоростной этап гидросилилирования вызван медленным формированием истинного катализатора; этап с высокой скоростью соответствует накоплению достаточного количества каталитически активных частиц.

Величина индукционного периода зависит от природы заместителя R в аллиловом эфире AlOR, концентрации катализатора и температурного режима. Минимальный индукционный период наблюдается при гидросилилировании AlOGlyc при 120°C (35 мин, $c_{Pt} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л) (рис. 1, 2, табл. 1). Снижение температуры реакции на 20°C увеличивает индукционный период на 10 мин (45 мин, 100°C), уменьшение температуры до 80°C прибавляет еще 10 мин к индукционному периоду (55 мин) (рис. 2). Уменьшение концентрации катализатора на порядок вызывает увеличение индукционного периода при 120°C на 5 мин, при 100°C – в 5 раз (до 3 ч). Таким образом, оптимальный температурный режим работы катализатора [Pt–PMS] при гидросилилировании 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном составляет 100–120°C ($c_{Pt} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л). Гидросилилирование AlOGlyc полисилоксаном, в котором присутствуют кремний-гидридные группы, в присутствии H₂PtCl₆ (катализатора Спайера) протекает в близком интервале температур (110–130°C) [16], тогда как оптимальная температура гидросилилирования 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (HMe₂Si)₂O

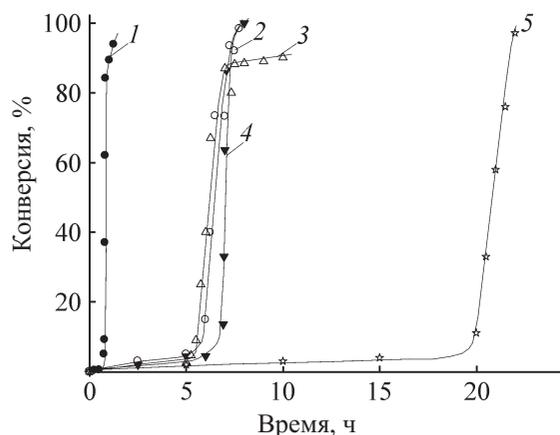


Рис. 1. Изменение конверсии эфиров во времени при их взаимодействии с $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ в присутствии [Pt–PMS] ($c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, молярное отношение эфир:силоксан = 1:1.5, 120°C). 1 – AlOGLyc, 2 – AlOEt, 3 – AlOBn, 4 – AlOBu, 5 – AlOPh.

на [Pt–PMS] существенно ниже (55°C; уменьшение температуры до 45°C вызывает появление индукционного периода) [5].

Индукционный период при гидросилилировании AlOEt и AlOBu значительно больше, чем AlOGLyc, и составляет 5 и 6.75 ч (120°C, $c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л) соответственно. На величину индукционного периода существенно влияет удаленность фенильного кольца от аллильной группы: индукционный период при гидросилилировании AlOPh максимален (20 ч, 120°C, $c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л), тогда как при взаимодействии AlOBn и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана индукционный период близок к таковому для AlOEt (5.5 ч, 120°C, $c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л). Таким образом, индукционный период при гидросилилировании уменьшается в следующем ряду эфиров: AlOPh \gg AlOBu $>$ AlOBn $>$ AlOEt \gg AlOGLyc.

Время достижения максимальной конверсии AlOGLyc 1.25 ч (94%, 120°C, $c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л), т. е. продолжительность гидросилилирования без учета индукционного периода, – минимальное среди всех рассматриваемых эфиров (35–40 мин). Снижение температуры реакции до 100°C увеличивает продолжительность гидросилилирования в 2.4–2.7 раза (95 мин, конверсия 91%, рис. 2), дальнейшее уменьшение температуры еще более критично (6 ч, конверсия 92%, 80°C). Понижение концентрации [Pt–PMS] в реакционной смеси в меньшей степени влияет на скорость реакции, чем

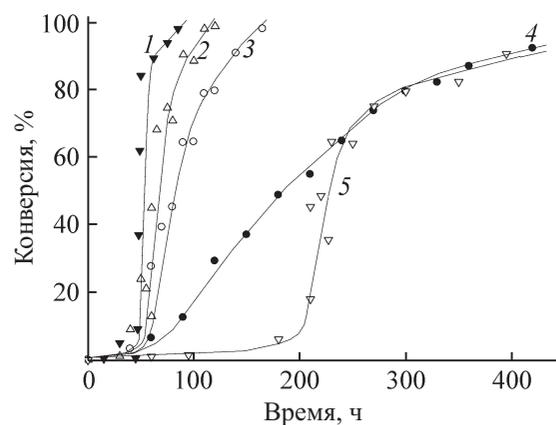


Рис. 2. Изменение конверсии аллилглицидилового эфира во времени при взаимодействии с $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ в присутствии [Pt–PMS] (молярное отношение эфир:силоксан = 1:1.5) при $c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ (1, 3, 4), 3×10^{-4} моль/л (2, 5). 1, 2 – 120°C, 3, 5 – 100°C, 4 – 80°C.

температура. Снижение c_{Pt} на порядок при 120°C приводит к увеличению продолжительности гидросилилирования в 1.5–1.7 раза (60 мин, конверсия 98%), однако при 100°C продолжительность реакции значительно возрастает (3.5 ч, конверсия 91%).

Максимальная конверсия AlOBu (99%, 8 ч, 120°C) выше, чем конверсия AlOGLyc, и гидросилилирование без учета индукционного периода длится 1.25 ч (табл. 1). Гидросилилирование AlOEt протекает медленнее (~2 ч вместо 1.25 ч),

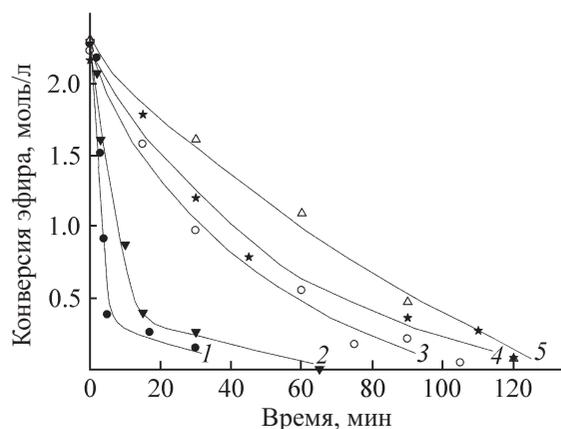


Рис. 3. Изменение концентрации эфиров во времени после окончания индукционного периода при их взаимодействии с $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ в присутствии [Pt–PMS] ($c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, молярное отношение эфир:силоксан = 1:1.5, 120°C). 1 – AlOGLyc, 2 – AlOBu, 3 – AlOEt, 4 – AlOBn, 5 – AlOPh.

Таблица 2. Выход $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ ($n = 2-4$) при гидросилилировании аллиловых эфиров 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии $[\text{Pt}-\text{PMS}]^a$

$T, ^\circ\text{C}$	Эфир	Время, ч	$n = 2$		$n = 3$		$n = 4$	
			А	Б	А	Б	А	Б
80	AlLOGlyc	1.00	1.9	1.9	0.3	0.3	0	0
		7.00	0.3	2.2	2.0	3.8	0.3	0.4
		0.75	1.2	1.2	0.2	0.2	0	0
100		2.30	0.3	2.2	1.9	3.6	0.2	0.4
		3.00 ^б	4.5	4.5	1.7	1.7	0.6	0.6
		6.50 ^б	0.3	2.3	1.2	2.9	0.2	0.5
		0.50	4.7	4.7	1.2	1.2	0	0
		1.15	0.3	3.3	0.9	3.1	0.1	0.1
		0.67 ^б	1.9	1.9	0.5	0.5	0	0
120	AlLOBu	1.67 ^б	0	3.1	0.6	1.4	0.7	0.8
		5.00	10.7	10.7	3.7	3.7	1.1	1.1
		6.75	9.3	11.8	6.3	6.3	1.8	2.1
	AlIOEt	7.00	3.3	13.1	1.7	3.5	0.6	0.9
		5.00	14.4	15.6	2.9	3.3	0.3	0.3
		7.75	1.2	14.8	1.5	3.1	0.4	0.4
	AlIOBn	5.50	6.7	7.1	5.3	5.3	0.7	0.7
		9.00	0.6	11.7	0.8	2.1	0.2	1.1
		20.00	42.6	43.8	1.9	1.9	0.6	0.6
AlIOPh	22.00	18.8	27.7	0.6	5.9	0.4	2.2	

^a $c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, молярное отношение эфир:силоксан = 1:1.5. А – выход свободного силоксана $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$, Б – суммарный выход свободного силоксана $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ и связанного в продукты гидросилилирования. ^б $c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-4}$ моль/л.

и на момент завершения реакции (7 ч) конверсия AlIOEt достигает 94% (рис. 1, 3). Кинетическая кривая гидросилилирования AlIOBn практически совпадает с кинетической кривой для AlIOEt (время реакции около 2 ч). Угол наклона кинетической кривой гидросилилирования и, соответственно, реакционная способность аллилфенилового эфира оказываются минимальными среди всех исследуемых эфиров. Таким образом, реакционная способность аллиловых эфиров при гидросилилировании убывает в ряду: AlLOGlyc > AlLOBu > AlIOEt ≈ AlIOBn > AlIOPh

Аллил-пропенильная изомеризация и восстановление аллиловых эфиров, сопровождающие гидросилилирование, определяются природой заместителя R в эфире AlIOR. Лидер по количеству образующихся геометрических изомеров пропениловых эфиров – AlLOGlyc. На момент завершения гидросилилирования доля пропенилглицидиловых эфиров достигает 6.0%; снижение температуры реакции и концентрации $[\text{Pt}-\text{PMS}]$ не приводит к значительному изменению их количества. Доля пропилглицидилового эфира – продукта восстановления – также достаточно высока (3.6%) и не

зависит от температуры реакции и концентрации катализатора. Склонность AlIOGlyc к побочным превращениям хорошо согласуется с его высокой реакционной способностью.

При гидросилилировании AlIOBu образуются только следовые количества продуктов изомеризации и восстановления AlIOBu (120°C). На момент завершения гидросилилирования их выход не превышает 0.2%. Выход пропенилбутиловых эфиров в конце индукционного периода достигает 0.9%. Снижение выхода пропениловых эфиров по мере протекания гидросилилирования характерно и для других аллиловых эфиров и обусловлено их расходом на гидросилилирование, приводящее преимущественно к β -аддукту [17]. Таким образом, селективность реакции снижается. Однако низкая концентрация пропениловых эфиров в присутствии $[\text{Pt-PMS}]$ в совокупности с меньшей активностью *эндо*-связей $\text{C}=\text{C}$ по сравнению с терминальными при гидросилилировании [14, 18–20] позволяют предположить, что вклад гидросилилирования пропениловых эфиров несуществен.

Изомеризация AlIOEt протекает значительно интенсивнее, чем для AlIOBu . Доля пропенилэтиловых эфиров по завершении реакции превышает количество пропенилбутиловых эфиров в 20 раз (4.0%), пропиленэтиловый эфир не образуется. В свою очередь, изомеризация и восстановление AlIOVn протекают в 2 раза более интенсивно, чем AlIOEt (суммарно 8.0%, 8 ч, 120°C), что в конечном итоге снижает селективность гидросилилирования AlIOVn по сравнению с AlIOEt и AlIOBu .

Побочные реакции превращения AlIOPh ограничиваются образованием только пропенилфениловых эфиров (3.1%); возможно, они образуются в большем количестве, но постепенно расходуются на гидросилилирование до β -аддукта, что согласуется с довольно низкими показателями региоселективности при гидросилилировании AlIOPh .

Другая побочная реакция при гидросилилировании – диспропорционирование исходного гидросилоксана в $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ ($n = 2-4$), которые по мере их образования гидросилилируют аллиловый эфир (количество таких продуктов гидросилилирования может достигать 30%). Основная масса $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ образуется во время индукционного периода и зависит от используемого

температурного режима, концентрации металлокомплекса и косвенно определяется реакционной способностью используемого эфира, влияющей на продолжительность целевой реакции.

Побочные превращения 1,1,3,3-тетраметилдихлорсилоксана при гидросилилировании AlIOGlyc в силу минимального индукционного периода и суммарного времени целевой реакции протекают менее интенсивно. Суммарный выход образовавшихся $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$, с учетом их расходования на взаимодействие с AlIOGlyc , на момент завершения гидросилилирования составляет 3.3, 3.1 и 0.1% ($n = 2, 3$ и 4 соответственно, 1.15 ч при 120°C , табл. 2). Снижение температуры реакции на 20°C понижает выход трисилоксана до 2.2%, однако возрастает суммарный выход $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_3\text{H}$ и $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_4\text{H}$. В результате, общее количество продуктов побочного превращения исходного силоксана снижается незначительно (на 0.5%). Последующее понижение температуры на 20°C (до 80°C) практически не изменяет суммарный выход продуктов побочного превращения ($\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$. В свою очередь, снижение концентрации $[\text{Pt-PMS}]$ на порядок при 100°C приводит к уменьшению суммарного выхода $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_3\text{H}$ в 1.5 раза (табл. 2).

Присоединение $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ к AlIOBu характеризуется большим индукционным периодом и продолжительностью гидросилилирования, поэтому диспропорционирование более заметно, чем при гидросилилировании AlIOGlyc , и позволяет проследить динамику образования и расходования побочных силоксанов. Выход $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_3\text{H}$ и $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_4\text{H}$ через 5 ч при 120°C составляет 10.7, 3.7 и 1.1%, через 6.75 ч – 9.3, 6.3 и 1.8% соответственно, т. е. $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_2\text{H}$ расходуеться, а $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_3\text{H}$ накапливается. На момент исчерпания AlIOBu выход побочных силоксанов 3.3, 1.7 и 0.6%, что обусловлено их расходом на гидросилилирование. Более наглядно данные процессы иллюстрируют кинетические кривые (рис. 4). Например, кинетическая кривая накопления $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_2\text{H}$ сначала плавно возрастает, по достижении достаточного количества активных центров металлокомплекса (завершение индукционного периода) она скачкообразно снижается, так как наступает высокоскоростной

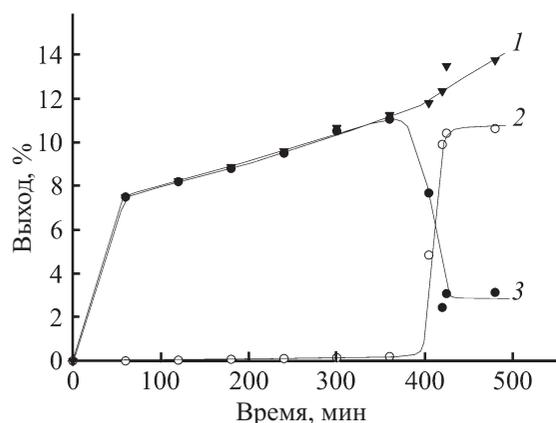


Рис. 4. Изменение выхода $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_2\text{H}$ во времени при взаимодействии AlIOBu и $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ в присутствии $[\text{Pt-PMS}]$ ($c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, 120°C). 1 – суммарный выход свободного силикона и связанного в продукты гидросилилирования; 2 – выход силикона, связанного в продукты гидросилилирования; 3 – выход свободного силикона.

этап гидросилилирования, и количество свободного $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_2\text{H}$ уменьшается, после чего опять происходит ее плавное возрастание. Во время индукционного периода образуются только следовые количества продуктов гидросилилирования AlIOBu 1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксаном (кинетическая кривая едва заметно возрастает), по завершении которого кривая накопления продуктов реакции скачкообразно поднимается (высокоскоростной этап гидросилилирования) с последующим выходом на плато (завершение гидросилилирования). Кинетическая кривая изменения суммарного количества свободного и связанного в продукты гидросилилирования 1,1,3,3,5,5-гексаметилтрисилоксана [оценить расходование $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_2\text{H}$ на диспропорционирование не представляется возможным] на протяжении всей реакции плавно возрастает. Подобный характер имеют и кинетические кривые накопления и расходования $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ ($n = 3, 4$); суммарный выход $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ (с учетом расхода на гидросилилирование) – 13.1, 3.5 и 0.9% при $n = 2, 3$ и 4 соответственно (табл. 2).

Накопление свободных $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ во время индукционного периода и их дальнейшее расходование на гидросилилирование характерно и для гидросилилирования AlIOEt и AlIOBn , при этом суммарные выходы силиконов по окончании

реакции практически не отличаются от значений для AlIOBu (табл. 2).

Максимальный индукционный период при гидросилилировании AlIOPh приводит к тому, что побочные превращения гидросилоксанов при гидросилилировании 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном интенсивнее, чем для остальных эфиров. На момент завершения индукционного периода выход $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ составляет 42.6, 3.5 и 1.0% ($n = 2, 3$ и 4 соответственно, табл. 2). По завершении главной реакции выход $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ с учетом расходования на гидросилилирование (22 ч) равен 27.7, 5.9 и 2.2% ($n = 2, 3$ и 4 соответственно). Снижение доли $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_2\text{H}$ не пропорционально возрастанию количества $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_3\text{H}$ и $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_4\text{H}$, что, по-видимому, является результатом его большей реакционной способности по сравнению с $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_3\text{H}$ и $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_4\text{H}$, а также его диспропорционированием на $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ и $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_3\text{H}$ [8].

Таким образом, продолжительность индукционного периода и непосредственного гидросилилирования – основные факторы, влияющие как на количество образующихся побочных силиконов, так и на протекание аллил-пропенильной изомеризации аллиловых эфиров.

Наличие в образующихся моноаддуктах второй группы Si–H предопределяет их взаимодействие с аллиловым эфиром и образование продуктов двойного присоединения даже в избытке $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$. Гидросилилирование AlIOGlyc в силу высокой активности эфира протекает только с образованием γ,γ -аддукта, доля которого при 120°C 17.3%. При снижении температуры его количество уменьшается практически в 2 раза (доли γ,γ -аддукта – 9.5 и 9.0% при 100 и 80°C соответственно).

Выход продукта γ,γ -присоединения при взаимодействии AlIOBu и $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ меньше (13.4%), чем в случае AlIOGlyc , однако при этом наблюдаются продукты β,β - и β,γ -присоединения (выход менее 0.8%). Количество продуктов гидросилилирования AlIOEt и AlIOBn активной группой Si–H моноаддуктов на момент завершения основной реакции лишь незначительно отличается от гидросилилирования AlIOBu (14.2 и 14.8% для AlIOEt и AlIOBn соответственно), однако при гидросилили-

ровании AlO^iVn образуются γ,γ - и β,γ -аддукты, а в случае AlOEt – только γ,γ -аддукт (табл. 1).

Количество продуктов двойного присоединения при гидросилилировании AlO^iPh и AlOGlyc сопоставимо и больше, чем для других эфиров (17.7%). При этом выход β,γ -аддукта в 2–3 раза выше, чем при гидросилилировании AlO^iBu и AlO^iVn , а β,β -аддукт образуется в следовых количествах.

Гидросилилирование аллиловых эфиров образовавшимися моноаддуктами со свободной кремнийгидридной группой протекает значительно медленнее, чем 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и при необходимости целенаправленного синтеза продуктов двойного присоединения требует избыточного количества аллилового эфира и значительного времени. Аналогичная картина наблюдалась при сравнительном гидросилилировании алифатических эфиров терефталоилбис(4-гидроксибензоатов) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и 1-(1'-арилэтокси)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном [21].

Как правило, селективность при гидросилилировании аллиловых эфиров рассматривается как соотношение γ - и β -аддукта (региоселективность) без учёта побочных реакций. В нашем случае региоселективность присоединения $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ при гидросилилировании AlOGlyc и AlOEt близка к максимальному значению – 99.0 и 99.7% ($c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, 120°C) соответственно. Соотношение продуктов γ - и β -присоединения $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ при гидросилилировании AlO^iBu и AlO^iVn одинаково (97.3 и 97.0% соответственно) и только в случае AlO^iPh оно 92.1%.

Селективность реакции, т. е. отношение продукта γ -присоединения $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ ко всем образовавшимся из AlOR соединениям [включая продукты побочных реакций, а также продукты моно- и диприсоединения к AlOR побочно образовавшимся силоксанов $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$, ($n = 2-4$)] ниже региоселективности и при 120°C варьируется в диапазоне 45.2–60.3% из-за образования продуктов двойного присоединения и высокой активности $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ (табл. 1). Можно предположить, что низкая селективность при гидросилилировании AlOR преимущественно обусловлена индукционным периодом, однако для

AlOGlyc , несмотря на минимальный индукционный период при 120°C, селективность реакции не отличается от селективности гидросилилирования других эфиров из-за большей склонности AlOGlyc к побочным реакциям и значительного образования продукта γ,γ -присоединения (60.3%); снижение температуры реакции позволяет повысить селективность (65%). Как и в случае присоединения $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$, селективность реакции для AlO^iPh принимает минимальное значение среди всех эфиров (45.2%).

Оценка суммарного γ -присоединения (γ_{Σ} -селективности) с учетом вклада всех образующихся при гидросилилировании γ -аддуктов, в том числе побочными силоксанами, а также продуктов двойного присоединения, с целью экстраполировать полученные данные на гидросилилирование олигомерными и полимерными кремнийгидридами, поскольку в них процессы диспропорционирования практически не влияют на среднюю молекулярную массу и на характеристики конечного продукта реакции, при гидросилилировании AlO^iBu и AlOEt даёт значения 96.1 и 95.3% соответственно, т. е. почти на 36% выше, чем селективность присоединения $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$. γ_{Σ} -Селективность гидросилилирования AlOGlyc , AlO^iVn и AlO^iPh составляет 86.4, 89.8 и 89.8% соответственно. Однако селективность на закрепленном и гомогенных циклооктадиеновом (85%), дибензилсульфидном (87%) и диметилсульфоксидном (84%) комплексах платины уступает селективности в присутствии катализатора Уилкинсона $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}]$ (95%) [14]. Расчеты γ_{Σ} -селективности по данным ГЖХ и селективности, определенной из анализа спектров ЯМР ^1H , совпадают [определение селективности гидросилилирования только продукта γ -присоединения $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ по данным ^1H ЯМР невозможно из-за наложения сигналов продуктов гидросилилирования исходным гидросилоксаном и побочно образовавшимися гидридами $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{H}$ ($n = 2, 3$)].

Важная характеристика закрепленного металлокомплекса – возможность его многократного применения. Имобилизованная на PMS платина(II) при гидросилилировании AlOGlyc (120°C, $c_{\text{Pt}} = 3 \times 10^{-3}$ моль/л) выдерживает не менее 10 циклов; $\text{TON}_{\text{AlOGlyc}} > 8550$, $\text{TOF}_{\text{AlOGlyc}} = 3.5683 \text{ c}^{-1}$, $\text{TOF}_{\text{AlO}^i\text{Bu}} = 0.9416 \text{ c}^{-1}$, $\text{TOF}_{\text{AlOEt}} =$

Таблица 3. Многократное применение [Pt–PMS] при гидросилилировании аллилглицидилового эфира 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном^a

№ цикла	T, °C	Время, ч	Конверсия AlIOGuc, %	γ _Σ -Селективность, %	γ/β, %	Продукт присоединения (HMe ₂ Si) ₂ O, %				CH ₃ CH=CHOIGuc, %	Прочее, %	
						β-	γ-	β,γ-	γ,γ-			
1	80	7.00	92	93.3	92.1/7.9	5.3	62.6	0	9.3	5.4	17.4	
2			94	92.5	91.0/1.0	6.1	61.6	0	10.0	4.9	17.4	
3			90	98.8	98.6/1.4	1.0	67.6	0	11.8	5.6	14.0	
4			59	92.1	90.8/9.2	6.6	65.7	0	12.0	6.5	9.2	
5			56	92.0	91.7/8.3	5.9	65.0	1.0	11.8	7.7	8.6	
6			33	93.1	91.9/8.1	6.2	70.4	0	8.6	6.1	8.7	
1	120	1.25	99	96.0	95.5/4.5	2.8	58.5	0	9.3	5.6	23.8	
2			99	96.5	95.8/4.2	2.5	57.6	0.7	12.7	5.7	20.7	
3			94	95.8	96.3/3.7	2.1	53.0	0.8	17.1	6.1	20.8	
4			84	94.9	94.4/5.6	3.3	55.6	1.3	12.5	5.8	21.6	
			2.00	99	96.0	94.8/5.2	3.6	66.0	0	15.0	3.7	11.7
5			2.50	97	95.5	93.9/6.1	4.1	63.5	0	18.7	3.4	10.3
6				97	96.7	94.8/5.2	2.9	53.1	0	26.0	5.0	13.0
7			3.00	94	96.9	93.4/6.6	2.7	38.6	0	40.7	5.2	12.8
8			6.00	92	96.0	93.7/6.3	3.6	53.0	0	26.7	5.3	11.5
9			7.50	96	95.5	93.1/6.9	4.0	54.1	0	23.1	5.1	13.7
10		95	95.0	92.8/7.2	4.4	56.1	0	18.7	3.8	17.0		

^a c_{Pt} = 3 × 10⁻³ моль/л, мольное отношение эфир:силоксан = 1:1.5.

0.1283 с⁻¹, TOF_{AlIOBn} = 0.1121 с⁻¹, TOF_{AlIOPh} = 0.1022 с⁻¹. Для сохранения высокой конверсии эфира после 3-го цикла требуется увеличивать время контакта катализатора с реакционной смесью (табл. 3). Снижение температуры до 80°C отрицательно сказывается на количестве продуктивных циклов (в силу низкой активности катализатора), что согласуется с результатами работ [22, 23]. По многократности применения комплекс [Pt–PMS] сравним с закрепленной на кремнеземе Pt(0), содержащей этиленоксидные фрагменты [24]. Комплекс [Pt–PMS] выдерживает четырехкрат-

ное применение при гидросилилировании 1,3-дивил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном [5].

Селективность реакции, региоселективность и γ_Σ-селективность при многократном применении [Pt–PMS] практически не изменяются (табл. 3); на прежнем уровне остается и количество продуктов побочного превращения силоксанов и эфиров. Промывка катализатора метиленхлоридом не влияет на селективность реакции.

Для понимания механизма каталитического действия [Pt–PMS] нами исследовано влияние пред-

варительной обработки каталитического комплекса 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном или $\text{Al}(\text{O})\text{Glyc}$ (2 ч, 80°C) с последующим сравнительным гидросилилированием на полученных продуктах взаимодействия. Предварительная активация $[\text{Pt}-\text{PMS}]$ 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном сопровождается изменением цвета раствора с бесцветного на желто-зеленый, что характерно для образования платина-кремнийгидридных комплексов [25].

В ИК спектре образца, полученного после обработки 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и промывания комплекса CH_2Cl_2 , наблюдаются две полосы метильных групп силоксана при 804 и 1259 cm^{-1} , появляется новая полоса при 1093 cm^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям фрагмента $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, сигнал $\nu(\text{Si}-\text{H})$ в области 2300–2400 cm^{-1} отсутствует. Изменения ИК спектра $[\text{Pt}-\text{PMS}]$ после его обработки 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, вероятно, вызваны окислительным присоединением кремнийгидрида с образованием связи Pt–Si [25, 26].

Каталитическая активность $[\text{Pt}-\text{PMS}]$ после обработки 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и добавления $\text{Al}(\text{O})\text{Glyc}$ при комнатной температуре (18–25°C) сопоставима с активностью исходного $[\text{Pt}-\text{PMS}]$, однако если после обработки введение $\text{Al}(\text{O})\text{Glyc}$ проводить при более высокой температуре (30–40°C), конверсия аллилглицидилового эфира (80% через 2 ч при 80°C) существенно увеличивается по сравнению с единовременным добавлением реагентов (29%). Подобная тенденция увеличения конверсии алкена в результате предварительной активации гомогенных $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2]$, $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{Et}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{MeCOD})\text{Cl}_2]$ 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном наблюдалась ранее при гидросилилировании α -метилстирола [27], что позволяет предположить общность механизма их действия. Предварительная активация $[\text{Pt}-\text{PMS}]$ 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном оказывает положительный эффект на селективность гидросилилирования: возрастает количество продуктов γ -присоединения $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ к $\text{Al}(\text{O})\text{Glyc}$ (соотношение γ/β -аддуктов составляет 92.8/7.2); на 5.8% увеличивается селективность гидросилилирования, на 1.2% – γ_{Σ} -селективность; кроме того, уменьшается количество продуктов побочного превращения $\text{Al}(\text{O})\text{Glyc}$ (доли пропенил- и пропилиглицидилового эфиров составляют 3.3 и 3.2% соответственно).

Первоначальная обработка $[\text{Pt}-\text{PMS}]$ аллилглицидиловым эфиром вызывает дезактивацию комплекса. При последующем добавлении силоксана к обработанному образцу конверсия эфира всего 2% через 2 ч при 80°C что, возможно, связано с образованием малоэффективного π -аллильного комплекса, однако ИК спектр обработанного аллилглицидиловым эфиром катализатора не изменяется. Предварительная активация гомогенных серосодержащих комплексов $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2]$ и $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{Et}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2]$ при гидросилилировании α -метилстирола также приводит к заметному снижению скорости реакции [27].

Анализ полученных данных с учетом ранее проведенных исследований [3, 5] и существующих представлений о механизме гидросилилирования позволяет предположить, что ключевая стадия реакции – первичное взаимодействие $[\text{Pt}-\text{PMS}]$ с $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$. Последующая атака аллильной группы с образованием соответствующего интермедиата (внедрение в связь Pt–Si) приводит к гидросилилированию, в то время как другие превращения кремниевого комплекса платины активируют побочные процессы гидросилоксанов. Формирование интермедиата зависит от строения силоксана и аллилового эфира и обуславливает наблюдающийся в ряде случаев индукционный период. В свою очередь, первичная координация аллилового эфира – основной источник изомеризации двойной связи эфира или его восстановления при дальнейшей атаке получившегося интермедиата гидросилоксаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан и аллилглицидиловый эфир (Acros), аллилбутиловый, аллилфениловый и аллилбензиловый эфиры (Aldrich), аллилэтиловый эфир (Fluka), толуол и метиленхлорид квалификации ЧДА. Комплекс $[\text{Pt}-\text{PMS}]$ получен по методике [5].

Хроматографический анализ продуктов гидросилилирования аллиловых эфиров проводили на хроматографе Agilent 7890A с детектором по теплопроводности. Колонка капиллярная DB-1 (30 м × 0.32 мм, толщина пленки фазы 1 мкм), объем пробы 0.5 мкл, температура испарителя – 250°C. Для реакционных смесей на основе $\text{Al}(\text{O})\text{Ph}$ и $\text{Al}(\text{O})\text{Vn}$ температура колонки – 150°C (4 мин), нагрев до

290°C со скоростью 42 град/мин, выдерживание 35 мин при 290°C; газ-носитель – гелий с делением потока 1:300. Для реакционных смесей на основе AlOEt, AlOBu и AlOGlyc температура колонки – 70°C (5 мин), нагрев до 200°C со скоростью 5 град/мин, нагрев до 225°C со скоростью 25 град/мин, выдерживание 45 мин при 225°C; газ-носитель – гелий с делением потока 1:250.

ИК спектры снимали на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S (4000–400 см⁻¹) в таблетках KBr.

Гидросилилирование аллиловых эфиров проводили в ампулах при 80–120°C. В ампулу помещали навеску катализатора, затем приливали заранее приготовленную смесь силксана, аллилового эфира и толуола в мольном соотношении 6:4:1 соответственно; концентрация платины 3×10^{-4} – 3×10^{-3} моль/л реакционной смеси при $c_{Pt} = 8 \times 10^{-5}$ моль/г носителя. Конверсию и селективность определяли методом ГЖХ (кинетически) с использованием внутреннего стандарта (толуола) по методике работы [3].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (11.5362.2017/8.9) и комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства Министерства науки и высшего образования РФ (договор № 03.G25.31.0237).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Advances in Silicon Science / Ed. B. Marciniak. London: Springer, 2009. Vol. 1. P. 32. doi 10.1007/978-1-4020-8172-9
- Де Векки Д.А., Ильина М.А., Н.К. Скворцов // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2015. № 32(58). С. 54. doi 10.15217/issn998984-9.2015.32.54.
- Де Векки Д.А., Ильина М.А., Скворцов Н.К. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 28; de Vekki D.A., Il'ina M.A., Skvortsov N.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 1. P. 25. doi 10.1134/S107036321801005X
- Гафиатуллин Р.Р. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Приютово, 2000. 20 с.
- de Vekki D.A., Kuchaev E.A., Afonin M.V., Simanova S.A. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 594; de Vekki D.A., Kuchaev E.A., Afonin M.V., Simanova S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 4. P. 575. doi 10.1134/S1070363208040105
- Ильина М.А., Машиляковский Л.Н., Дринберг А.С., Хомко Е.В., Гарабаджиу А.В. // ЖПХ. 2019. Т. 92. Вып. 4. С. 491; Il'ina M.A., Mashlyakovskii L.N., Drinberg A.S., Khomko E.V., Garabadzhiu A.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2019. Vol. 92. N 4. P. 530. doi 10.1134/S0044461819040091
- Chrusciel J.J., Lesniak E. // Prog. Polym. Sci. 2015. Vol. 41. P. 67. doi 10.1016/j.progpolymsci.2014.08.001
- Ильина М.А., де Векки Д.А., Скворцов Н.К. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 1. С. 43; Il'ina M.A., de Vekki D.A., Skvortsov N.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 1. P. 40. doi 10.1134/S1070363214010095
- Safa K.D., Bahadori A., Tofangdarzadeh S., Nasirtabrizi M.H. // J. Iran. Chem. Soc. 2008. Vol. 5. N 1. P. 37. doi 10.1007/BF03245813
- Чернышев Е.А., Белякова З.В., Князева Л.К., Хромых Н.Н. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 1. С. 61; Chernyshev E.A., Belyakova Z.V., Knyazeva L.K., Khromykh N.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. N 1. P. 55. doi 10.1134/S1070363207010082
- Marciniak B., Walczuc E., Blazejewska-Chadyniak P., Kujawa-Welten M., Krompiec S. // Organosilicon Chem. Vol. 2003. P. 415. doi 10.1002/9783527619924.ch67
- Белякова З.В., Померанцева М.Г., Ефимова Л.А., Чернышев Е.А., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 4. С. 568; Belyakova Z.V., Pomerantseva M.G., Efimova L.A., Chernyshev E.A., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 4. P. 728. doi 10.1134/S1070363210040079
- Feng S., Cui M. // React. Funct. Polym. 2000. Vol. 45. N 2. P. 79. doi 10.1016/S1381-5148(00)00013-4
- Андреев С.А., Ильина М.А., Волкова А.М., де Векки Д.А., Скворцов Н.К. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 11. С. 1830; Andreev S.A., Il'ina M.A., Volkova A.M., de Vekki D.A., Skvortsov N.K. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83. N 11. P. 1962. doi 10.1134/S1070427210110133
- de Vekki D.A., Н.К. Скворцов // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 762; de Vekki D.A., Skvortsov N.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 4. P. 598. doi 10.1134/S107036320904015X

16. Wang W. // Eur. Polym. J. 2003. Vol. 39. N 6. P.1117. doi 10.1016/S0014-3057(02)00374-9
17. Schilling C.L. // J. Organomet. Chem. 1971. Vol. 29. N 1. P. 93.
18. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation / Ed. B. Marciniac. Oxford: Pergamon Press, 1992. 776 p.
19. Андрианов К.А., Соучек И., Хананашивили Л.М. // Усп. хим. 1979. Т. 48. № 7. С. 1233.
20. Зуев В.В., де Векки Д.А. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. Вып. 8. С. 1127; Zuev V.V., de Vekki D.A. // Russ. J. Org. Chem. 2006. Vol. 42. N 8. P. 1108. doi 10.1134/S107042800608001X
21. Rozga-Wijas K., Chojnowski J., Fortuniak W., Scibiorrek M., Michalska Z., Rogalski L. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 2301. doi 10.1039/B304134D
22. Marciniac B., Maciejewski H., Szubert K., Kurdykowska M. // Monatsh. Chem. 2006. Vol. 137. N 5. P. 605. doi 10.1007/s00706-006-0461-9
23. Maciejewski H., Szubert K., Marciniac B., Pernak J. // Green Chem. 2009. Vol. 11. N 7. P. 1045. doi 10.1039/b819310j
24. Alauzun J., Mehdi A., Reye C., Corriu R. // Chem. Matter. 2007. Vol. 19. N 26. P. 6373. doi 10.1021/cm7019087
25. Huang J., Liu Zh., Liu X., He Ch., Chow Sh.Y., Pan J. // Langmuir. 2005. Vol. 21. N 2. P. 699. doi 10.1021/la0482148
26. Stein J., Lewis L.N., Gao Y., Scott R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. N 15. P. 3693. doi 10.1021/ja9825377
27. Петренко М.Ю., де Векки Д.А., Скворцов Н.К. // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2009. Вып. 5(31). С. 53.

Hydrosilylation of Allyl Ethers in the Presence of Platinum(II) Immobilized on Polymethylene Sulfide

M. A. Il'ina* and D. A. de Vekki

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moscovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

*e-mail: ilina_Masha@list.ru

Received July 10, 2019; revised July 10, 2019; accepted July 15, 2019

The reactions of allyl ethyl, allyl butyl, allyl glycidyl, allyl benzyl and allyl phenyl ethers with 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane in the presence of platinum(II) immobilized on polymethylene sulfide were studied.

Keywords: hydrosilylation, allyl ethers, tetramethyldisiloxane, immobilized platinum(II) complex, polymethylene sulfide