

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛИЛСИЛАНОВ С МЕТИЛХЛОРГИДРИДСИЛАНАМИ И СИММЕТРИЧНЫМ ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНОМ

© 2022 г. В. Г. Лахтин*, Д. А. Ефименко, А. М. Филиппов, И. Б. Сокольская,
А. К. Шестакова, Т. И. Шулятьева, Н. Г. Комаленкова, П. А. Стороженко

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
ш. Энтузиастов 38, Москва, 105118 Россия

*e-mail: vlachtin@rambler.ru

Поступило в редакцию 14 декабря 2021 г.

После доработки 31 января 2022 г.

Принято к печати 2 февраля 2022 г.

Проведены реакции гидросилилирования аллилсиланов R_3SiAl ($R = Cl, Me$) метилхлоргидридсиланами $Me_nCl_{3-n}SiH$ ($n = 0-2$) и симметричным тетраметилдисилоксаном в присутствии катализатора Карstedта. Изменение реакционной способности аллилсиланов аналогично аллилгерманам, за исключением взаимодействия аллилтрихлорсилана с диметилхлорсиланом, возможно, из-за меньшей электроотрицательности группы Cl_3Si по сравнению с группой Cl_3Ge . Аллилсиланы проявляют большую реакционную способность в данных реакциях, чем изоструктурные аллилгерманы. Предложена схема возможного протекания реакций гидросилилирования. Полученные соединения идентифицированы с помощью ЯМР 1H и хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: аллилгерман, органохлоргидридсиланы, гидросилилирование, аддукт, катализатор Карstedта, хромато-масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044460X22050109, **EDN:** CJZPTF

Недавно опубликованы результаты исследования реакций гидросилилирования аллилгерманов R_3GeAl ($R = Cl, Me$) гидридсиланами $Me_nCl_{3-n}SiH$ ($n = 0-2$) и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном [1], отмечена потенциальная полезность аддуктов с атомами Si, Ge, C, H в молекулах. Выбор заместителей у атомов кремния и германия сделан с учетом того, чтобы получаемые аддукты – 1,3-бис(силлил/гермил)пропаны – имели активные заместители (Cl) при атомах Si и Ge и могли быть прекурсорами для получения на их основе новых биологически активных соединений, например, аграновой структуры. Продолжая исследования в этом направлении, мы изучили реакции гидросилилирования кремниевых аналогов – аллилсиланов.

Некоторые реакции аллилметилхлорсиланов с гидридсиланами и 1,1,3,3-тетраметилдисилокса-

ном с различным успехом проводились в разных условиях с применением катализаторов Спайера [2–5], Pt/C [6], Карstedта [7], родиевого катализатора [8], перекисей ацетила и бензоила [9–12]. Сообщалось о гидросилилировании метокси- и этоксиаллилсиланов в присутствии катализаторов Спайера и Карstedта [13, 14], а также тетрааллилсилана и аллилтриметилсилана гидридсиланами $HSiMe_2(CH_2Cl)$ и $HSiMe_2(CH_2SPh)$ с использованием платиновых катализаторов Карstedта и $(Bu_4N)_2PtCl_6$ [15–18]. Полученные аддукты использовались для синтеза дендримеров и цирконоценов. Для гидросилилирования применялись и более сложные катализаторы: катионы фосфония с пиридином и перфторфенилом в качестве заместителей при атоме P [19], ненасыщенные 16-электронные гидросилильные комплексы Rh(III)

Таблица 2. Относительная реакционная способность аллилсиланов и аллилгерманов в реакциях с гидросиланами (катализатор Карстедта, 100°C, 2 ч)

№ опыта	Конкурирующие олефины	Гидросилан	Мольное соотношение выходов продуктов гидросилилирования ^a
1	Cl ₃ SiAl/Cl ₃ GeAl	HSiCl ₃	1.82
2	Cl ₃ SiAl/Cl ₃ GeAl	HSiMeCl ₂	1.51
3	Me ₃ SiAl/Me ₃ GeAl	HSiMeCl ₂	1.32
4	Me ₃ SiAl/Me ₃ GeAl	HSiMe ₂ Cl	1.25

^a Рассчитано методом газожидкостной хроматографии.

№ 8) для увеличения выхода продукта моноприсоединения **5б** реакцию проводили при соотношении реагентов аллилсилан:силоксан = 1:2. При таком соотношении продукт двойного присоединения образуется с незначительным выходом (~12%).

Данные спектров ЯМР ¹H и полученные в условиях электронной ионизации масс-спектры синтезированных соединений приведены в Экспериментальной части. Анализ фрагментации подтверждает строение синтезированных и выде-

ленных методом хроматографирования на колонке соединений. Фрагментация аддукта **3а** приводит к образованию катионов с такими же значениями массы к заряду *m/z*, как и в работе [2], но мы предполагаем, что катионы с *m/z* 139 и 161 имеют другое строение (схема 2).

При фрагментации соединения **3б** (схема 3) происходит прямой разрыв связи между пропан-1,3-дихлорсиллилпропильной и метилдихлорсилильной группами

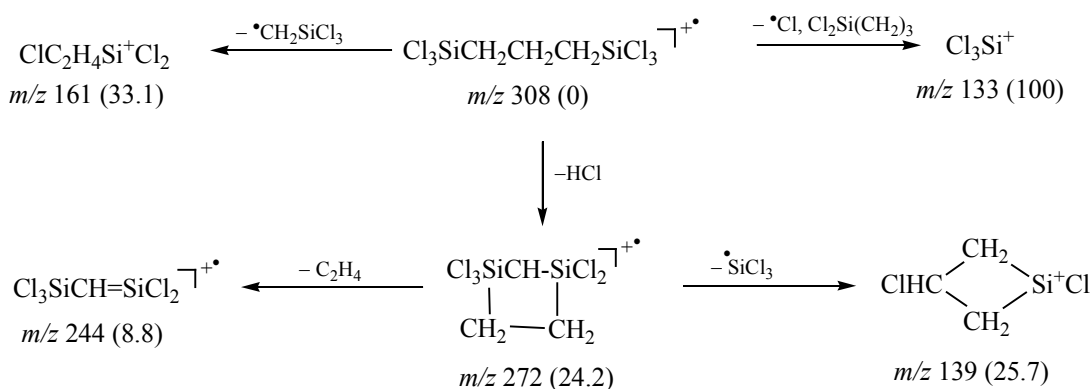
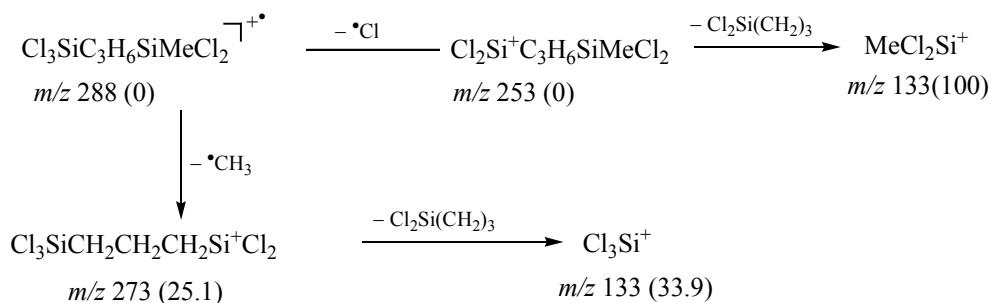
Схема 2.**Схема 3.**

Схема 4.

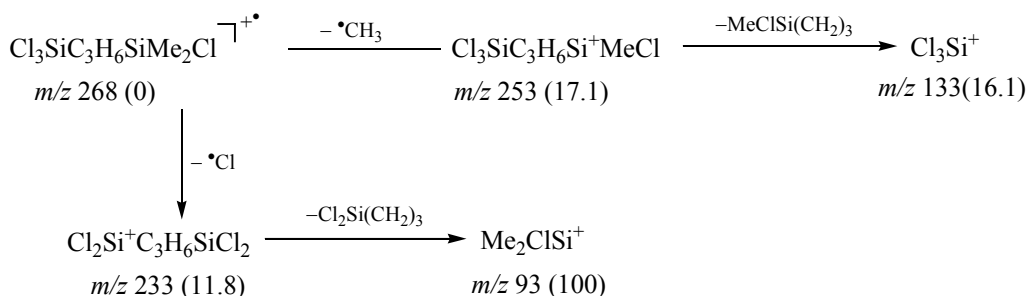


Схема 5.

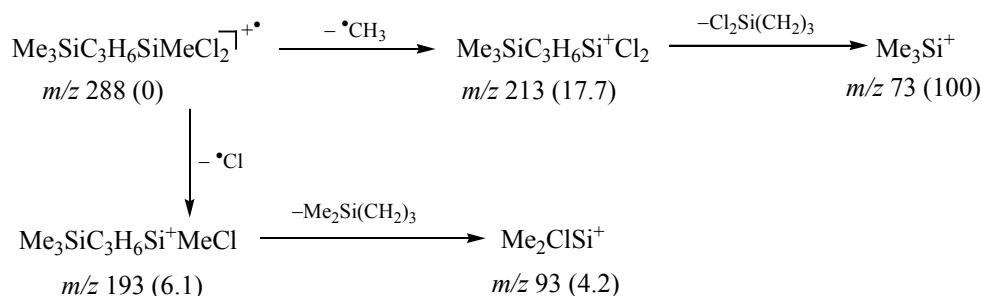
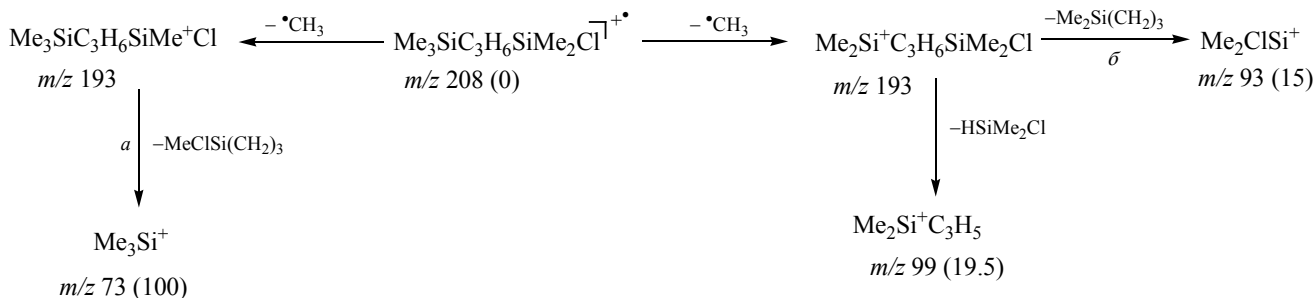


Схема 6.



с образованием катиона максимальной интенсивности MeCl_2Si^+ . Второе, менее интенсивное направление, – выброс метильного радикала $\cdot\text{CH}_3$ и 1,1-дихлорсилациклобутана $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3$, что приводит к появлению трихлорсилильного катиона Cl_3Si^+ . При фрагментации соединения **3в** (схема 4) за выбросом метильного радикала следует элиминирование 1-метил-1-хлорсилациклобутана $\text{MeClSi}(\text{CH}_2)_3$.

Основное направление фрагментации соединения **4б** (схема 5) – элиминирование метильного

радикала и 1,1-дихлорсилациклобутана с образованием катиона Me_3Si^+ ($m/z\ 73$) максимальной интенсивности. Второе направление проявляется в отрыве радикала $\cdot\text{Cl}$ с образованием катиона, $m/z\ 193$, и элиминировании 1,1-диметилсилациклобутана с образованием катиона $m/z\ 93$.

Фрагментация аддукта **4в** происходит с выбросом $\cdot\text{CH}_3$ от первого или второго атома кремния (схема 6). В обоих случаях образуются катионы с $m/z\ 193$ с локализацией заряда на первом или втором атоме кремния, которые распадаются с элими-

Схема 7.

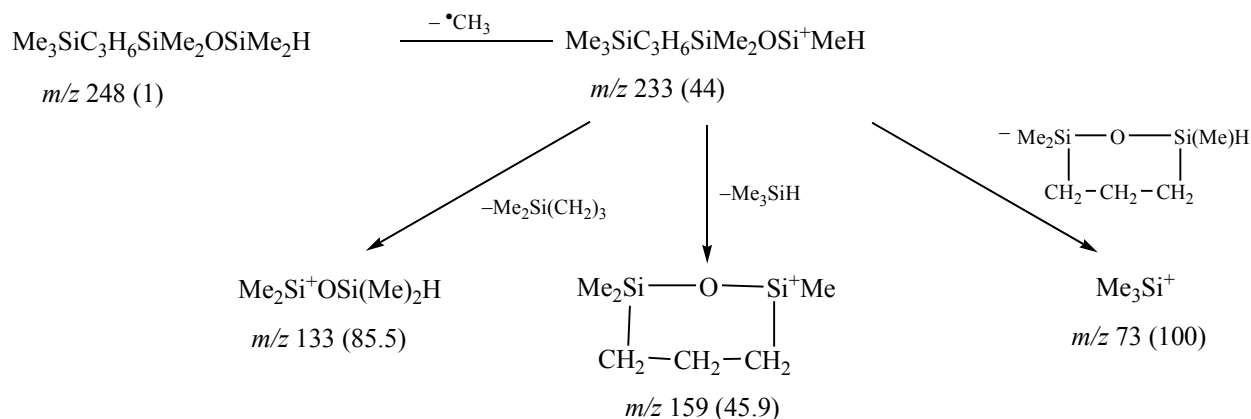
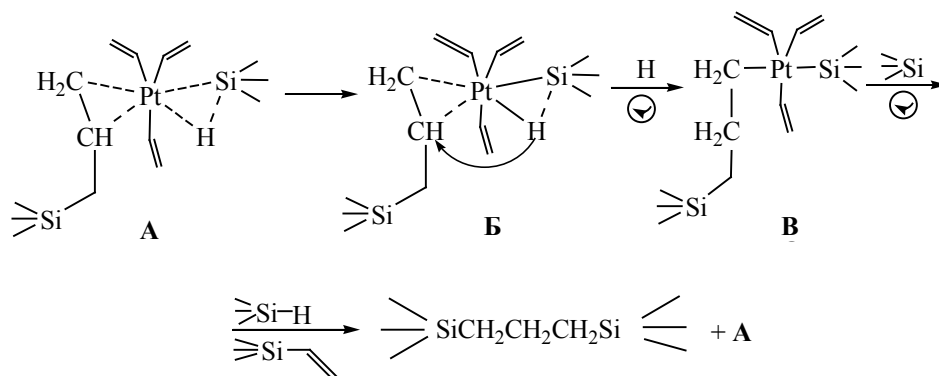


Схема 8.



нированием 1-метил-1-хлорсилациклобутана (а) и 1,1-диметилсилациклобутана (б). Максимальную интенсивность в масс-спектре имеет триметилсил-ил-катион Me_3Si^+ .

Отличительная особенность фрагментации аддукта **5б** (схема 7) – элиминирование циклического нейтрального фрагмента с массой 160 Да и образование циклического катиона с m/z 159.

Во всех полученных соединениях присутствует группа C_3H_6 , которая при фрагментации обуславливает образование силациклобутановых фрагментов с заместителями Me и Cl при атоме кремния или элиминирование этилена при внутримолекулярных перегруппировках в условиях электронной ионизации.

Полученные при гидросилилировании аллилсиланов результаты можно объяснить, рассмотрев

схему 8, аналогичную предложенной нами для реакций с аллилгерманами [1].

На первой стадии происходит образование π -комплекса и активация силана **A**. При этом электрофильный металл координируется к γ -углеродному атому, так как именно на нем сосредоточена максимальная электронная плотность [2, 23], и, в конечном итоге, образуются исключительно γ -аддукты. На следующем этапе на каталитическом центре происходит взаимодействие активированного гидридсилана с координированным олефином, и атом водорода присоединяется к β -атому углерода (**B**→**B'**). Реакция протекает легче с увеличением дефицита электронной плотности на атоме углерода и степени гидридности атома водорода в соответствующем гидридсилане. По-видимому, под влиянием электроноакцепторной группы Cl_3Si в молекуле аллилтрихлорсилана (как и группы

Cl_3Ge в аллилтрихлоргермане) электронная плотность связи $\text{C}^\beta=\text{C}^\gamma$ частично смещается к β -атому углерода. Гидридный характер атома водорода в гидридсиланах качественно согласуется с изменением его химического сдвига и увеличивается в ряду HSiCl_3 (6.0 м. д.) \rightarrow HSiMeCl_2 (5.5 м. д.) \rightarrow HSiMe_2Cl (4.8 м. д.). К аллилтрихлоргерману присоединяются только трихлорсилан и метилдихлорсилан, в которых степень гидридности атома водорода наименьшая. У $\text{Me}_2\text{ClSi}^+\text{H}^-$ она повышается настолько, что H^- уже не способен присоединиться к β -атому углерода [1]. Тем не менее, как было указано выше, аллилсилан **1** легко реагирует с Me_2ClSiH , образуя с хорошим выходом аддукт **3в**. Большая реакционная способность аллилтрихлорсилана по сравнению с аллилтрихлоргерманом в реакции с диметилхлорсиланом объясняется, возможно, меньшей электроотрицательностью группы Cl_3Si , чем группы Cl_3Ge . Это подтверждается данными ЯМР ^1H : все химические сдвиги протонов аллильной группы в AllSiCl_3 находятся в более сильном поле по сравнению с аналогичными сигналами в спектрах AllGeCl_3 [AllSiCl_3 (CDCl_3), δ , м. д.: 2.37 м (2H, CH_2), 5.24 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5.79 м (1H, $\text{CH}=\text{}$); AllGeCl_3 (CDCl_3), δ , м. д.: 2.89 м (2H, CH_2), 5.35 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5.85 м (1H, $\text{CH}=\text{}$)]. Видимо, поэтому группа Cl_3Si в меньшей степени влияет на смещение электронной плотности связи $\text{C}^\beta=\text{C}^\gamma$ к β -атому углерода, и атом водорода гидридсилана $\text{Me}_2\text{ClSi}^+\text{H}^-$ легко присоединяется к нему.

В присутствии в молекуле исходного олефина электронодонорной группы Me_3Si (аллилсилан **2**), по-видимому, не происходит смещения электронной плотности связи $\text{C}^\beta=\text{C}^\gamma$, и на β -углеродном атоме сохраняется ее дефицит. Поэтому в данном случае невозможно присоединение трихлорсилана. Образование аддуктов наблюдается только при взаимодействии с гидридсиланами $\text{MeCl}_2\text{Si}^+\text{H}^-$ и $\text{Me}_2\text{ClSi}^+\text{H}^-$, что характерно и для германиевого аналога.

Результаты, полученные в реакциях аллилсиланов **1** и **2** с симметричным тетраметилдисилоксаном, можно объяснить аналогично.

Таким образом, конечные результаты гидросилилирования зависят главным образом от окружения атомов кремния в исходных реагентах и во

многом аналогичны результатам аналогичных реакций изоструктурных германиевых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Без дополнительной очистки использовали реагенты: Cl_3SiH (98%, HORS Technologies), Me_2ClSiH (98%, Acros), MeCl_2SiH (98%, Acros), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (97%, Acros), 2%-ный раствор платина(0)–1,2-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс (катализатор Карстедта, ABCR).

Количественное определение исходных соединений и продуктов реакций проводили методом ГЖХ на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.2 в изотермических условиях, температура капиллярной колонки HP-1 ($30 \times 0.32 \times 0.25$) – 110°C , температура испарителя и детектора по теплопроводности – 230°C . Спектры ЯМР ^1H соединений регистрировали на спектрометре Bruker AM-360 с рабочей частотой 360 МГц при 303 К. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Для идентификации полученных соединений использовали хромато-масс-спектрометр с ионной ловушкой 240 Ion Trap GC/MS Agilent Technologies и энергией ионизирующих электронов 70 эВ (метод ХМС). Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку DB-1 ($25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$). Соединения растворяли в гексане. Навеску 3 мг образца растворяли в 1 мл растворителя и с помощью автоматического дозатора вводили 1 мкл пробы в испаритель хроматографа при 240°C . Разделение газового потока составляло 1:30, скорость газа-носителя (гелий марки 6.0) – 1 мл/мин. Анализ начинали при 50°C в изотерме 0.5 мин, затем нагревали до 200°C со скоростью 10 град/мин. Для идентификации исследуемых соединений использовали электронную библиотеку масс-спектров NIST 11 [24].

Аллилтрихлорсилан **1** получали по методике [25], аллилтриметилсилан **2** – по методике [26], но в качестве реактива Гриньяра использовали MeMgCl . Аллилтрихлоргерман получали по методике, подробно изложенной в работе [27]. Аллилтриметилгерман получали по известной методике [28].

Гидросилилирование аллилсиланов. В стеклянную ампулу загружали расчетное количество исходных реагентов в молярном соотношении ре-

агентов аллилсилан–гидридсилан 1:1.2 и каплю катализатора Карстедта. Запаянную ампулу помещали в масляную баню и выдерживали 1–16 ч при 100°C. Затем ампулу вскрывали, реакцию смесь анализировали методом ГЖХ и разгоняли в вакууме. Выделенные продукты реакции идентифицировали методами ЯМР ^1H спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Реакции аллилсиланов с $(\text{HSiMe}_2)_2\text{O}$ проводили по аналогичной методике в соотношении аллилсилан–тетраметилдисулоксан 1:2

Конкурирующие реакции гидросилилирования. В стеклянную ампулу загружали 1.75 г (0.01 моль) аллилтрихлорсилана, 2.20 г (0.01 моль), аллилтрихлоргермана, 0.7 г (0.005) трихлорсилана и каплю катализатора Карстедта. Запаянную ампулу помещали в масляную баню и выдерживали 2 ч при 100°C. Затем ампулу вскрывали, реакцию смесь анализировали методом ГЖХ и рассчитывали соотношение полученных аддуктов.

Остальные конкурирующие реакции проводили аналогично.

1,3-Бис(трихлорсилил)пропан (3а). Выход 86.1%, т. кип. 67–68°C (2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4747. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.55–1.61 м (4H, CH_2Si), 1.90–1.99 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 308 (0) $[M]^+$, 272 (24.6) $[M - \text{HCl}]^+$, 244 (8.8) $[272 - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, 161 (33.0) $[\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3]^+$, 133 (100) $[\text{Cl}_3\text{Si}]^+$.

1-(Метилдихлорсилил)-3-(трихлорсилил)-пропан (3б). Выход 79.2%, т. кип. 85–86°C (5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4700. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.82 с (3H, MeSi), 1.26–1.32 м [2H, $\text{CH}_2(\text{SiMeCl}_2)$], 1.52–1.58 м (2H, CH_2SiCl_3), 1.82–1.92 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 288 (0) $[M]^+$, 273 (25.1) $[M - \text{Me}]^+$, 133 (33.9) $[\text{Cl}_3\text{Si}]^+$, 113 (100) $[\text{MeCl}_2\text{Si}]^+$.

1-(Диметилхлорсилил)-3-(трихлорсилил)-пропан (3в). Выход 61.0%, т. кип. 73–75°C (5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4685. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.45 с (6H, Me_2Si), 0.97–1.03 м (2H, $\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$), 1.50–1.55 м (2H, CH_2SiCl_3), 1.74–1.80 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 268 (0) $[M]^+$, 253 (17.1) $[M - \text{Me}]^+$, 233 (11.8) $[M - \text{Cl}]^+$, 133 (16.1) $[\text{Cl}_3\text{Si}]^+$, 93 (100) $[\text{Me}_2\text{ClSi}]^+$.

1-(Метилдихлорсилил)-3-(триметилсилл)-пропан (4б). Выход 76.7%, т. кип. 63–64°C

(5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4441. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.02 с (9H, Me_3Si), 0.63–0.68 м (2H, CH_2SiMe_3), 0.78 с (3H, MeSi), 1.17–1.22 м (2H, $\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2$), 1.53–1.62 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 228 (0) $[M]^+$, 213 (17.7) $[M - \text{Me}]^+$, 193 (6.1) $[M - \text{Cl}]^+$, 93 (4.2) $[\text{Me}_2\text{ClSi}]^+$, 73 (100) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$.

1-(Диметилхлорсилл)-3-(триметилсилл)-пропан (4в). Выход 84.5%, т. кип. 38–40°C (5–6 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4350. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.01 с (9H, Me_3Si), 0.42 с (6H, Me_2Si), 0.58–0.63 м (2H, CH_2SiMe_3), 0.88–0.93 м [2H, $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$], 1.44–1.52 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 208 (0) $[M]^+$, 193 (15.3) $[M - \text{CH}_3]^+$, 165 (3.8) $[M - \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 100 (12.7) $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3]^+$, 99 (19.5) $[\text{Me}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{Si}]^+$, 93 (15) $[\text{Me}_2\text{ClSi}]^+$, 85 (8.3), 73 (100) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$, 59 (14.8), 45 (9.9).

1-(Тетраметилдисулокси)-3-(триметилсилл)пропан (5б). Выход 81.4%, т. кип. 65–67°C (1–2 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4172. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.02 с (9H, Me_3Si), 0.41 с (6H, Me_2Si), 0.58–0.63 м (2H, CH_2SiMe_3), 0.88–0.93 м [2H, $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Cl})$], 1.44–1.52 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 248 (1) $[M]^+$, 233 (44) $[M - \text{Me}]^+$, 159 (45.9) $[M - \text{Me} - 74]^+$, 133 (85.5) $[\text{Me}_2\text{SiOSi}(\text{Me})_2\text{H}]^+$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ляхтин В.Г., Ефименко Д.А., Филиппов А.М., Шулятьева Т.И., Сокольская И.Б., Семьяшкина И.А., Комаленкова Н.Г., Стороженко П.А. // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 1. С. 102. doi 10.31857/S0044460X21010108; Lakhtin V.G., Efimenko D.A., Filippov A.M., Shulyatieva T.I., Sokolskaya I.B., Semyashkina I.A., Komalenkova N.G., Storozhenko P.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 1. P. 77. doi 10.1134/S1070363221010084
2. Жунь В.И., Цветков А.Л., Бочкарев В.Н., Слюсаренко Т.Ф., Туркельтауб, Г.Н., Шелудяков В.Д. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 2. С. 390; Zhun', V.I., Tsvetkov, A.L., Bochkaev, V.N., Slyusarenko T.F., Turkel'taub G.N., Sheludyakov V.D. // J. Gen. Chem. USSR. 1989. Vol. 59. N 2. P. 344.
3. Hosomi A., Kohra S., Tominaga Y., Inaba M., Sakurai H. // Chem. Pharm. Bull. 1988. Vol. 36. N 7. P. 2342. doi 10.1248/cpb.36.2342

4. Suzuki M., Obayashi T., Saegusa T. // Chem. Commun. 1993. N 8. P. 717. doi 10.1039/c39930000717
5. Irran E., Klare H.F.T., Oestreich M., Koy A., Wang G., Wu Q. // Angew. Chem. 2020. Bd 132. N 26. S. 10609. doi 10.1002/anie.202003799
6. Петров А.Д., Пономаренко В.А., Соколов Б.А., Одабашян Г.В. // Изв. АН СССР. 1957. Вып. 10. С. 1206; Petrov A.D., Ponomarenko V.A., Sokolov B.A., Odabashyan G.V. // Russ. Chem. Bull. 1957. Vol 6. N 10. P. 1230. doi: 10.1007/BF01167392
7. Leatherman M.D., Peng W., Policello G.A., Rajaraman S.K., Wagner R., Xia Z. Pat. US 0269467 (2007).
8. Januszewski R., Grzelak M., Orwat B., Duthiewicz M., Kownachi I. // J. Catalysis. 2020. Vol. 390. P. 103. doi 10.1016/j.jcat.2020.07.015
9. Burkhard C.A., Kriebel R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69. P. 2687. doi 10.1021/ja01203a039
10. Петров А.Д., Пономаренко В.А. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 90. № 3. С. 387.
11. Топчиев А.В., Наметкин Н.С., Чернышева Т.И., Дургарьян С.Г. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 1. С. 97; Topchiev A.V., Nametkin N.S., Chernysheva T.I., Durgaryan S.G. // Doklady Chem. 1956. Vol. 106–111. P. 545.
12. Schmdbauer H., Dorzbach C. // Z. Naturforsch. 1987. Bd 42. N 9. S. 1088. doi 10.1515/znb-1987-0906
13. Dawes S.B., Matthews J.R. Pat. US 207937 (2008).
14. Herrero M., Sevilla R., Casado C.M., Losada J., Garcia-Armada P., Rodrigues-Diegues A., Briones D., Alonso B. // Organometallics. 2013. Vol. 32. N 20. P. 5826. doi 10.1021/om400387c
15. Meijboom R., Hutton A.T., Moss J.R. // Organometallics. 2003. Vol. 22. P. 1811. doi 10.1021/om020799i
16. Meijboom R., Overett M.J., Moss J.R. // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689. P.987. doi 10.1016/j.jorganchem.2003.11.034
17. Groot D., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., Leeuwen P.W.N.M. // Eur. J. Org. Chem. 2002. Vol. 6. P. 1085. doi 10.1002/1099-0690(200203)2002:6<1085::AID-EJOC1085>3.0.CO;2-6
18. Meijboom R. // J. Organomet. Chem. 2010. Vol. 695. N 19–20. P. 2277. doi 10.1016/j.jorganchem.2010.06.011
19. Ryon J.A., Saurabh S.C., Douglas W.S. // Chem. Commun. 2019. Vol. 55. P. 5599. doi 10.1039/c9cc02460c
20. Azpeitia S., Garralda M.A., Huertos M.A. // ChemCatChem. 2017. Vol. 9. P. 1901. doi 10.1002/cctc.201700222
21. Prieto U., Azpeitia S., Sebastian E.S., Freixa Z., Garraida M.A., Huertos M.A. // ChemCatChem. 2021. Vol. 13. N 5. P. 1403. doi 10.1002/cctc.202001699
22. Zhou R., Goh Y.Y., Liu H., Tao H., Li L., Wu J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. P. 16621. doi 10.1002/anie.201711250
23. Deleris G., Pillot J.P., Rayex J.G. // Tetrahedron. 1980. Vol. 36. N 15. P. 2215. doi 10.1016/0040-4020(80)80114-1
24. Электронная библиотека масс-спектров, NIST 11. NIST/EPA/NIH (NIST 11) Mass Spectral Data base. 2011.
25. Furiya N., Sukawa T. // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 96. N 1. P. C1. doi 10.1016/S0022-328X(00)86430-X
26. Burchard C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72. N 3. P. 1078. doi 10.1021/ja01159a007
27. Наметкин Н.С., Королев В. К., Кузьмин О.В. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 5. С. 1111.
28. Петров А.Д., Миронов В.Ф., Долгий И.Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1956. № 9. С. 1146.

Reaction of Allylsilanes with Methylchlorohydride Silanes and Symmetrical Tetramethyldisiloxane

V. G. Lakhtin*, D. A. Efimenko, A. M. Filippov, I. B. Sokolskaya, A. K. Shestakova, T. I. Shulyatieva, N. G. Komalenkova, and P. A. Storozhenko

State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia
**e-mail: vlachtin@rambler.ru*

Received December 14, 2021; revised January 31, 2022; accepted February 2, 2022

The hydrosilylation reactions of allylsilanes R_3SiAl ($R = Cl_3, Me_3$) with methylchlorohydridsilanes $Me_nCl_{3-n}SiH$ ($n = 0-2$) and symmetrical tetramethyldisiloxane in the presence of a Karstedt catalyst were studied. It was found that the change in reactivity for allylsilanes in these reactions has a similar character as for allylgermanes, except for the reaction of allyltrichlorosilane with dimethylchlorosilane, which may be explained by the lower electronegativity of the Cl_3Si group compared to the Cl_3Ge group. Allylsilanes showed greater reactivity in these reactions than isostructured allylgermanes. A scheme of the possible course of the studied reactions was proposed. The synthesized compounds were identified using 1H NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry.

Keywords: allylsilane, allylgermane, methylchlorohydridesilanes, hydrosilylation, adduct, Karstedt catalyst, chromatography-mass spectrometry