

УДК 547.245

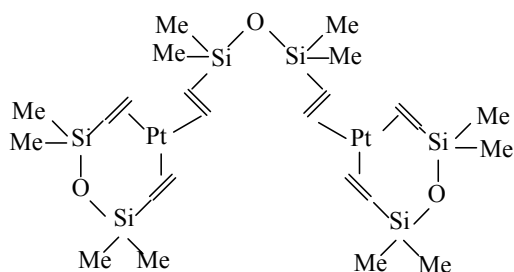
ВИНИЛСОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К КАТАЛИЗАТОРУ СПАЙЕРА

Е.А. Чернышев, З.В. Белякова, С.П. Князев, Т.В. Щербакова,
В.М. Кузнецов

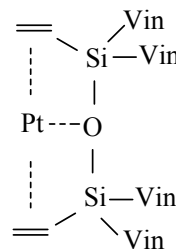
Изучено влияние ряда винилсодержащих кремнийорганических соединений, используемых в качестве добавок к катализатору Спайера, на активность получаемого катализатора. Наиболее активными добавками оказались гексавинилдисилоксан, тетраметилдивинилдисилоксан и диметилдивинилсилан. Установлено также, что активность добавок к катализатору Спайера зависит от способа приготовления катализатора.

Ранее нами было показано, что комплексы Pt(0) с тетраметилдивинилдисилоксаном (I) (катализатор

Карштедта) и гексавинилдисилоксаном (II) более активны, чем комплексы Pt(II), в реакции гидросилилирования [1].



I



II

Однако полученный катализатор Карштедта оказался не стабильным во времени: через 2-3 недели выпадала платина.

Известно также, что при применении добавок к катализатору Спайера можно получить активные каталитические системы *in situ* [2]. Нами показано, что катализаторы, идентичные по своей активности катализаторам I и II, получают при добавке тетраметилдивинилдисилоксана и гексавинилдисилоксана к катализатору Спайера [3].

Нами изучено влияние ряда винилсодержащих кремнийорганических соединений, используемых в качестве добавок к катализатору Спайера, на активность получаемого катализатора. При гидросилилировании этилена и пропилена метилдихлорсиланом нами в качестве добавок использовались следующие винил-

содержащие соединения: гексавинилдисилоксан и тетраметилдивинилдисилоксан, которые могли бы образовывать комплексы типа I и II; дивинилдиметилсилан, тетраметоксидивинилдисилоксан и пентаметокситривинилтрисилоксан, способные образовывать хелатные комплексы платины; винилтриэтоксисилан, винилтриметоксисилан, винилтрихлорсилан, метилвинилдихлорсилан и винилдиметилхлорсилан, способные образовывать винильные комплексы платины. Для получения активных комплексов катализатор Спайера с добавкой нагревали 30 мин при 55-60 °С. По результатам опытов был получен следующий ряд активности используемых добавок (в скобках указано процентное содержание метилэтилдихлорсилана в реакционной смеси, полученное в одинаковых условиях синтеза (Эксперим. часть, метод 1)):

$(\text{Vin}_3\text{Si})_2\text{O}$ (96.41) $\approx$ $\text{Me}_2\text{SiVin}_2$ (96.22) $>$ $(\text{VinMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ (83.27) $>$ $\text{VinSi}(\text{OEt})_3$ (68.98) $>$ $[\text{Vin}(\text{MeO})_2\text{Si}]_2\text{O}$ (41.10) $>$ $[\text{Vin}(\text{MeO})_2\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{OMe})\text{Vin}$ (39.23) $>$ MeVinSiCl_2 (36.75) $>$ $\text{Me}_2\text{VinSiCl}$ (28.79) $>$ $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ (19.76) $>$ без добавок (16.90) $>$ VinSiCl_3 (10.08) (табл. 1).

Следует отметить, что винилтрихлорсилан оказал даже пассивирующее действие. Наиболее активными добавками

оказались гексавинилдисилоксан, диметилдивинилсилан и тетраметилдивинилдисилоксан.

Таблица 1. Влияние добавок к катализатору Спайера на гидросилилирование этилена метилдихлорсиланом (10 мл, 0.096 моль) в течение 4 час. при содержании платины $3.54 \cdot 10^{-5}$ моль Pt/моль силана и скорости подачи этилена 10.6 мл/мин.

№ п/п	Добавка	Внешний вид катализатора*	T _{max} синтеза, °C	Состав реакционной смеси**, %					ДМДХС/МЭДХС
				МДХС	ДМДХС	МЭДХС	ДЭДХС	Прочие	
1	(Vin ₃ Si) ₂ O	Б	85	0.82	0.14	96.41	0.38	2.25	0.0015
2	Me ₂ SiVin ₂	Б	86	0.71	1.65	96.22	следы	1.42	0.0171
3	(VinMe ₂ Si) ₂ O	Б	75	11.96	1.68	83.27	1.35	1.74	0.0202
4	VinSi(OEt) ₃	В	60.5	26.15	2.82	68.98	0.74	1.31	0.0409
5	[Vin(MeO) ₂ Si] ₂ O	В	48	54.19	2.27	41.10	0.46	1.98	0.0552
6	[Vin(MeO) ₂ SiO] ₂ Si(OMe)Vin	Г	51.5	57.60	2.84	39.23	0.28	0.05	0.0724
7	MeVinSiCl ₂	А	45	60.64	1.65	36.75	0.34	0.62	0.0449
8	MeVinSiCl ₂ + сода	Б	60	9.34	4.24	82.74	0.71	2.97	0.0512
9	Me ₂ VinSiCl	Б	49	63.80	3.81	28.79	1.99	1.61	0.1323
10	Me ₂ VinSiCl + сода	Б	48	50.55	4.06	42.02	1.85	1.52	0.0966
11	VinSi(OMe) ₃	Г	45	78.54	1.10	19.76	0.52	0.08	0.0557
12	VinSiCl ₃	Г	48.5	80.32	4.87	10.08	2.52	2.21	0.4831
13	VinSiCl ₃ + сода	Б	44.5	80.48	1.44	16.54	-	1.54	0.0871
14	Без добавки	-	46	79.05	1.91	16.90	1.08	1.06	0.1130

Принятые обозначения:

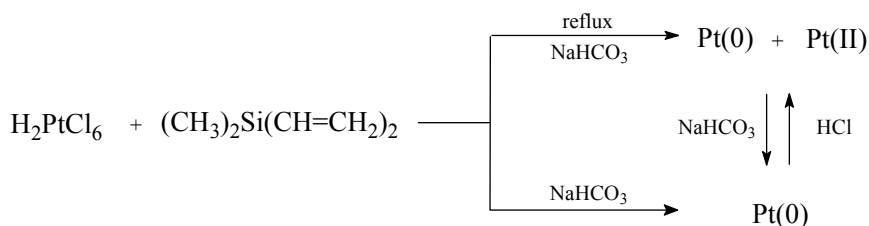
*А – темная жидкость, всё растворилось в смеси, Б – светлая жидкость, всё растворилось в смеси, В – твердое вещество, всё растворилось в смеси, Г – твердое вещество, не всё растворилось в смеси.

**МДХС – метилдихлорсилан, ДМДХС – диметилдихлорсилан, МЭДХС – метилэтилдихлорсилан, ДЭДХС – диэтилдихлорсилан.

Различие каталитической активности полученных каталитических систем может быть обусловлено как различной способностью винилсодержащих кремнийорганических соединений образовывать олефиновые комплексы платины, так и различной активностью образовавшихся π-комплексов. Было сделано предположение, что на активность той или иной добавки влияет образование комплекса Pt(0) или Pt(II). Как было сказано ранее, комплексное соединение Pt(0) является более активным в реакции гидросилилирования. Нами сделано предположение, что

при использовании в качестве добавки к катализатору Спайера гексавинилдисилоксана, диметилдивинилсилана или тетраметилдивинилдисилоксана при гидросилилировании этилена или пропилена метилдихлорсиланом происходит образование комплексного соединения Pt(0). В других случаях, возможно, образуются комплексы Pt(II).

В литературе описан также ряд опытов, в которых показано, что присутствие соды способствует образованию комплекса Pt(0), а HCl – комплекса Pt(II) [4]:



В наших опытах при добавлении соды к катализатору Спайера в присутствии добавок наблюдали увеличение содержания метилэтилдихлорсилана: в случае Me₂VinSiCl – с

28.79 до 42.02%; в случае VinSiCl₃ – с 10.08 до 16.54%; в случае MeVinSiCl₂ – с 36.75 до 82.74% (табл. 1).

Однако в спектре ¹⁹⁵Pt-ЯМР катализатора

Спайера, полученного при добавлении $\text{Me}_2\text{Vin}_2\text{Si}$, обнаружены сигналы -2665 и -2750 м.д., в то время как в комплексе $\text{Pt}(0)$ наблюдался сигнал -6152 м.д. По-видимому, при нагревании катализатора Спайера с добавками образуются комплексы $\text{Pt}(\text{II})$, а комплексы $\text{Pt}(0)$ получаются под действием гидросилана.

Сода не всегда является удобным реагентом, так как при ее использовании требуется фильтрация полученного вещества, в результате чего происходит потеря значительного количества платины. Поэтому для получения комплексов $\text{Pt}(0)$ в качестве акцептора хлористого водорода мы использовали этилен. Катализаторы готовили

при нагревании смеси катализатора Спайера с добавкой до определенной температуры, после чего проводили подачу этилена, а затем откачку в вакууме при 5 мм рт.ст. (Эксперим. часть, метод 2)

Однако, полученные таким путем катализаторы проявляли примерно одинаковую активность независимо от типа использованной добавки винилсилана, но большую, чем катализатор Спайера без добавок и обработки (рис. 1).

По-видимому, во всех случаях мы получили более активный катализатор одинаковой структуры, аналогичный полученному ранее активированному катализатору Спайера с пропиленом [5].

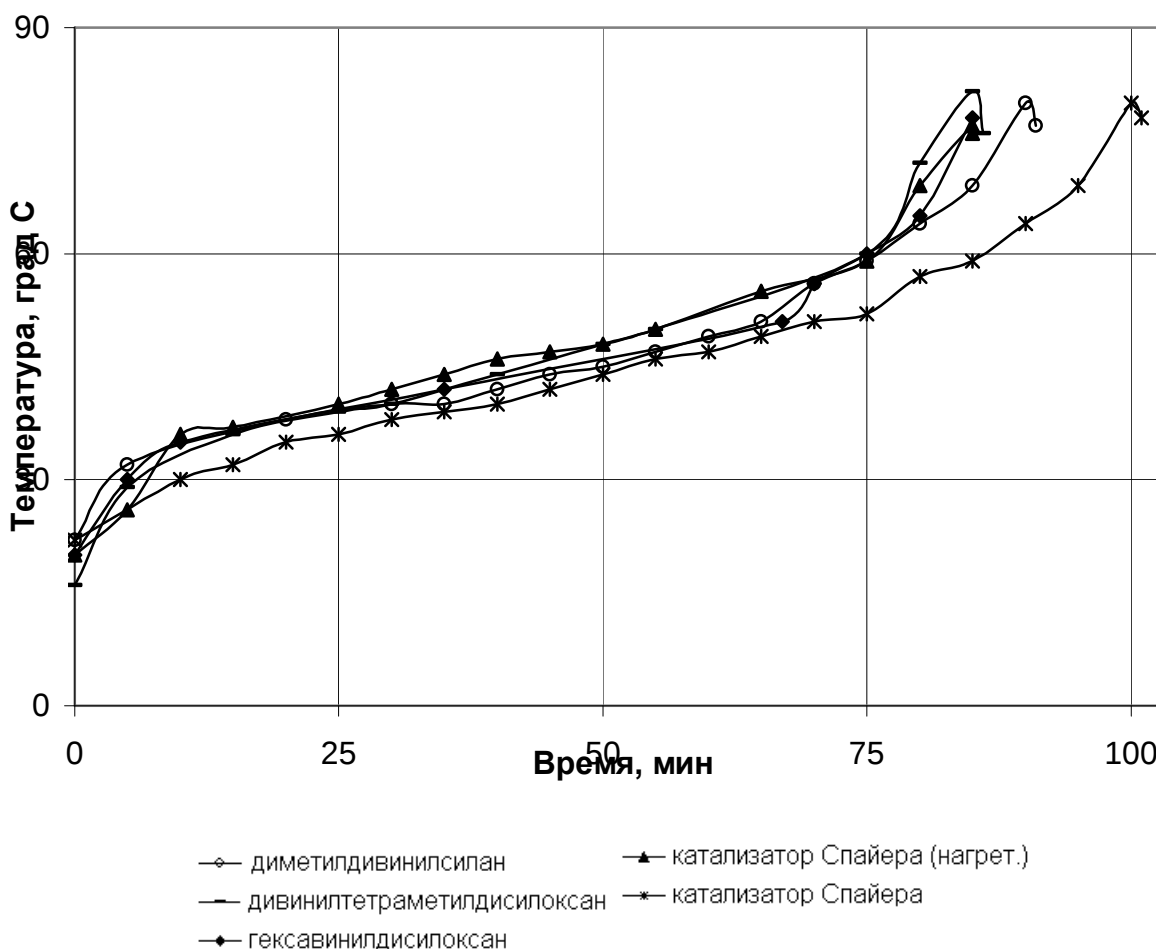


Рис 1. Зависимость температуры реакции гидросилилирования этилена метилдихлорсиланом (метод 2) от времени синтеза в присутствии катализатора Спайера с различными добавками.

1 – диметилдивинилсилан, 2 – дивинилтетраметилдисилоксан, 3 – гексавинилдисилоксан, 4 – катализатор Спайера, 5 – катализатор Спайера (нагрет.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ исходных веществ и продуктов реакции

Исходные соединения, состав реакционных смесей и полученные вещества анализировали на хроматографе ЛХМ-80 с детектором-катарометром, газ-носитель –

гелий (скорость 30 мл/мин), колонки 1000*3 мм из нержавеющей стали, носитель – Chromatron N-AW-DMCS с размером частиц 0.25-0.31 мм, неподвижная фаза – силиконовый эластомер SE-30 (5 масс.%). Анализ проводили с программированием температуры колонок от 20 до 300°C со скоростью 16

град./мин. Температура испарителя 350°C, детектора 250°C. Полученные вещества идентифицировали методом ГЖХ путем сравнения с известным образцом.

Синтез метилэтилдихлорсилана гидро-силилированием этилена в присутствии катализатора Спайера с различными добавками.

Метод 1. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и газоприводной трубкой, загружали 0.034 мл катализатора Спайера (0.1 моль) и 0.017 мл добавки. Затем нагревали на водяной бане в течение 30 мин при 50-55°C (температура в колбе 46-53°C) и добавляли 10 мл (0.096 моль) метилдихлорсилана. Содержание платины составляло $3.54 \cdot 10^{-5}$ моль Pt/моль силана. Затем начинали пропускать этилен со скоростью 10.6 мл/мин. Синтез проводили в течение 4 час. Для достижения максимальной скорости температуру реакционной смеси регулировали с помощью колбонагревателя таким образом, чтобы не было уноса метилдихлорсилана. Полученную смесь анализировали методом ГЖХ. Результаты

опытов приведены в табл. 1.

Метод 2. В четырехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и газоприводной трубкой, загружали 0.034 мл катализатора Спайера (0.1 моль) и 0.017 мл добавки. Затем нагревали с помощью колбонагревателя 20 мин при 68-72°C. Колбу охлаждали до 18°C. Затем продували этиленом и откачивали в вакууме при 5 мм рт.ст. в течение 2 мин. Операцию повторяли. Вакуум снимали при продувании колбы этиленом. Затем добавляли 10 мл (0.96 моль) метилдихлорсилана. Начинали пропускать этилен с такой скоростью, чтобы не наблюдался проскок метилдихлорсилана через обратный холодильник. Температура в колбе постепенно возрастала. Окончание реакции определяли по резкому падению температуры в колбе и прекращению поглощения этилена. Полученную смесь анализировали методом ГЖХ. Содержание метилэтилдихлорсилана составляло не менее 99%. С каждой добавкой проводили по 2-4 синтеза. Наблюдалась полная воспроизводимость результатов. Результаты опытов приведены на рис. 1.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гидросилилирование этилена триалкоксисиланами / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, С. П. Князев, Е. В. Паршина // Научные химические технологии – 2004 : X Междунар. научно-технич. конф., Волгоград, 2004. – С. 335.
2. Влияние добавок к катализатору Спайера на процесс гидросилилирования функционально замещенных алкенов / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, Л. К. Князева, М. Г. Померанцева // Изв. РАН. Сер. хим. – 1998. – № 7. – С. 1413–1417.
3. Пат. № 2277538 РФ, МПК C07F 7/08. Способ получения алкилсиланов / З. В. Белякова, П. А. Стороженко, Е. А. Чернышев, С. П. Князев, Г. Н. Туркельтауб, Е. В. Паршина, Т. В. Щербакова. – № 2005109343/04 ; заявлено 01.04.2005 ; опубл. 10.06.2006, Бюл. № 16. – 5 с.
4. Lewis, L. N. Mechanism of formation of platinum (0) complexes containing silicon-vinyl ligands / L. N. Lewis, R. E. Colborn, H. A. Grade // Organometallics. – 1995. – Vol. 14. – P. 2202–2213.
5. Гидросилилирование этилена / Е. А. Чернышев, З. В. Белякова, Л. А. Ягодина, Е. В. Никитинский, В. Г. Быковченко // Изв. РАН. Сер. хим. – 1998. – № 10. – С. 2047–2051.