

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ В СИЛОКСАНОВЫХ СИСТЕМАХ (ОБЗОР)

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

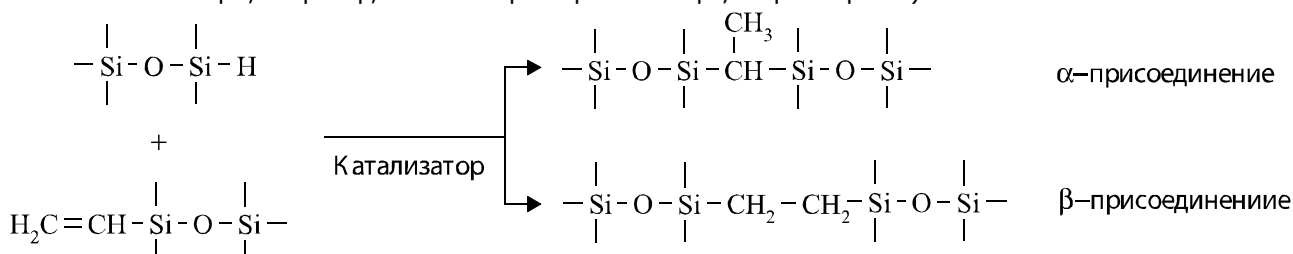
В обзоре рассмотрено влияние типа применяемого металлокомплексного катализатора и структуры непредельных и водородсодержащих кремнийорганических соединений на скорость и направление гидросилилирования в силоксановых системах в условиях термо- и фотоактивации.

Ключевые слова: Гидросилилирование, гидросилоксаны, винилсилоксаны, комплексы, платина, родий, фотоактивация катализаторов.

Первое упоминание о реакции гидросилилирования, т.е. о реакции между непредельными соединениями и кремнийгидридами, появилось в 1947 г. как пример взаимодействия трихлорсилана и 1-октена в присутствии ацетилпероксида [1]. В 1957 г. был обнаружен один из самых эффективных гомогенных металлокомплексных катализаторов данной реакции – платинахлористоводородная кислота, так называемый катализатор Спайера [2]. С тех пор начались активные исследования гидросилилирования, сначала направленные на синтез и применение новых кремнийорганических соединений, а затем на поиск и разработку новых катализаторов данного процесса. В результате были синтезированы органосилоксаны разнообразной структуры и свойств, а также открыты новые эффективные катализаторы, например, катализаторы Карсте-

да [винилсилоксановые комплексы Pt(0)] [3] и Уилкинсона [хлоротрис(трифенилфосфин)родий(I)] [4], а также коллоидные формы катализаторов [5-12]. Гидросилилированию непредельных соединений посвящены монографии, обзоры и книги [13-23], однако вопросу гидросилилирования в силоксановых системах уделено недостаточно внимания.

Взаимодействие винил- и гидросилоксанов является частным случаем реакции гидридного присоединения и подчиняется общим закономерностям для таких реакций [14-16]. Гидросилилирование силоксанов, также как и большинства непредельных соединений, происходит с образованием продуктов α - и β -присоединения, то есть протекает по правилу (первый случай) или против правила Марковникова (правило Фармера, второй вариант):



На ход реакции наряду с общими факторами (концентрация реагирующих веществ, температура и продолжительность реакции, природа растворителя и т.д.) оказывают влияние и такие специфические факторы, как тип применяемого катализатора и структура непредельных и водородсодержащих кремнийорганических соединений. Настоящая работа посвящена рассмотрению действия именно таких специфических факторов.

Подавляющая часть ранних исследований гидросилилирования в силоксановых системах основана на катализе платинахлористоводородной кислотой и ее модификациями или винилсилоксановыми комплексами Pt(0). При этом большой вклад в синтез новых кремнийорганических соединений внесла научная группа под руководством академика К.А. Андрианова. Другая часть работ направлена на моделирование процесса отверждения и изучение влияния строения металлокомплексного катализатора на конверсию и селективность присоединения. В некоторых работах

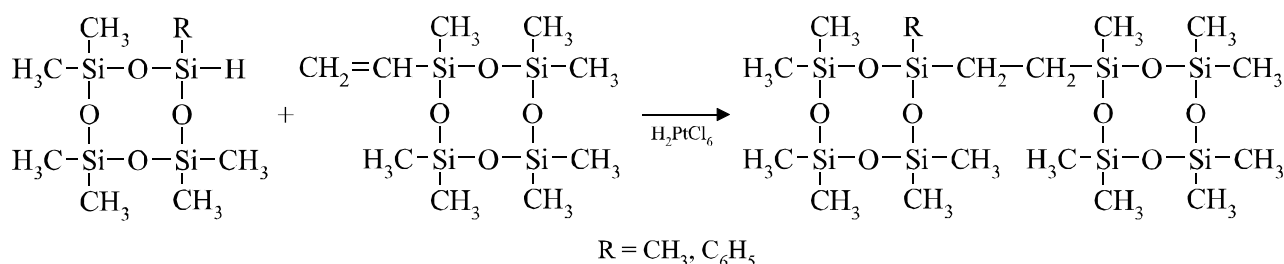
проводится сравнение предлагаемых катализаторов с катализатором Спайера или Карстеда; также имеются работы, затрагивающие вопрос активности силоксанов.

Синтез полиорганосилоксанов разветвленной структуры был осуществлен присоединением тетраметилциклотетрасилоксана $[\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}]_4$ и тетрафенилциклотетрасилоксана $[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_4$ к триметилтривинилциклотетрасилоксану $[\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_3$, к тетраметилтетравинилциклотетрасилоксану $[\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_4$, к тривинилтрифенилциклотетрасилоксану $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_3$ и к тетравинилтетрафенилциклотетрасилоксану $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_4$ в ампулах в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100-105 °C, $(0.7-1.0) \cdot 10^{-5}$ г/г смеси в виде 0.01 N раствора в ТГФ) [24]. Продукты реакции представляли собой оптически прозрачные бесцветные стеклообразные вещества. Для получения сетчатых полиорганосилоксанов полимер после достижения точки гелеобразования выдерживали при 100-105 °C дополнительно 100 ч.

¹ Де Векки Димитрий Андреевич, канд. хим. наук, доц. кафедры химической технологии каучука и резины, e-mail: hydrosilation@newmail.ru

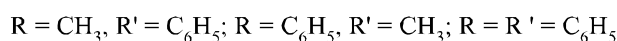
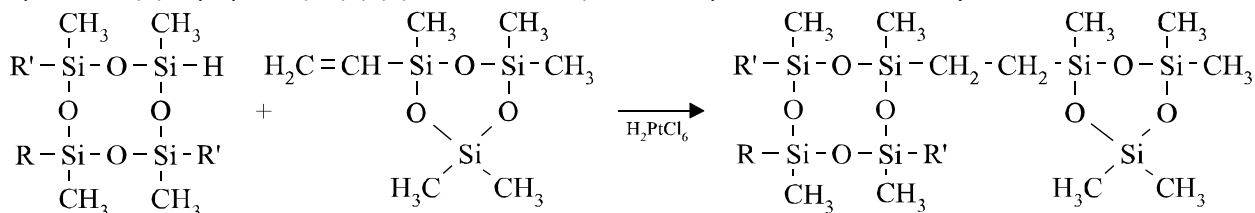
² Скворцов Николай Константинович, д-р хим. наук, проф., кафедра химической технологии каучука и резины, e-mail: skvorn@mail.ru

Гидросилилирование 1-винил-1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана гидросилоксанами общей формулы $\text{H}(\text{CH}_3)_n\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{3-n}$ ($n = 0-2$) предложено осуществлять ампульным методом при 20, 50 и 90°C в присутствии катализатора Спайера [25]. Активность гидросилоксанов, определенная по относительным константам скорости конкурирующих реакций, оказалась тем выше, чем меньше количество пространственно-объемных триметилсилоксигрупп находится у атома кремния, связанного с водородом. То есть, по мнению авторов, активность определяется главным образом стерическими факторами, а не наличием у атома кремния заместителей с $-I$ -эффектом, облегчающих диссоциацию связи Si-H. Анализ методом ГЖХ продуктов присоединения показал, что наряду с основными веществами образуются и побочные, количество которых увеличивается с ростом температуры реакции и снижением активности гидросилоксана, которая уменьшается в ряду [25]:

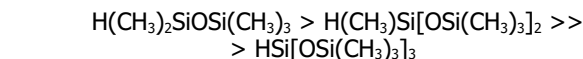


По данным ИК спектроскопии образуются продукты только β -присоединения (10-30 %); отмечен незначительный экзотермический эффект реакции.

Аналогичным образом протекает взаимодействие 1-винил-1,2,3,4-пентаметилциклотрисилоксана с 1,3,5,7-тетраметил-3,5,7-трифенил-, 1,3,5,7-пентаметил-3,7-



Применение реакции гидросилилирования для синтеза органоциклотетрасилоксанов, содержащих в качестве обрамляющих групп у атома кремния диметилсилоксановые цепочки с концевыми триметилсилоксигруппами, описано в работе [29]. В присутствии ката-

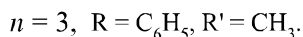
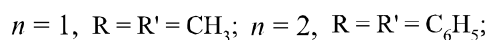
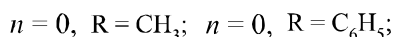
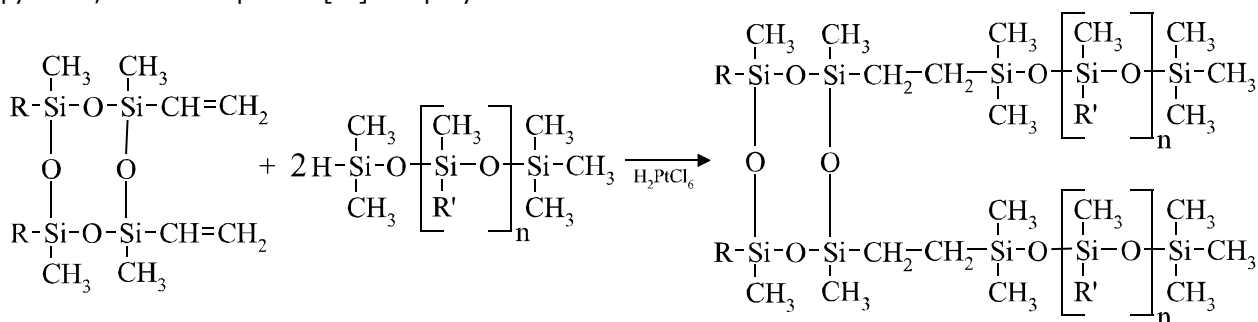


Полиприсоединение линейных дигидрометилсилоксанов к дивинилметилсилоксанам с концевыми триметилсилоксигруппами в присутствии катализатора Спайера приводит к жидким β -аддуктам (данные ^1H ЯМР) с молекулярной массой < 2000 [26]. Сопоставление скоростей гидросилилирования дивинилсилоксана $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ показало, что 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан присоединяется в 100 раз быстрее, чем $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, что было также объяснено стерическими факторами.

Реакцией 1-винил-1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана с 1,3,3,5,5,7,7-гептаметилцикло- и 1-фенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксаном в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 10^{-6}$ моль/г винилсилоксана, 100-150 °C) были получены бициклические органо-силоксаны [27]:

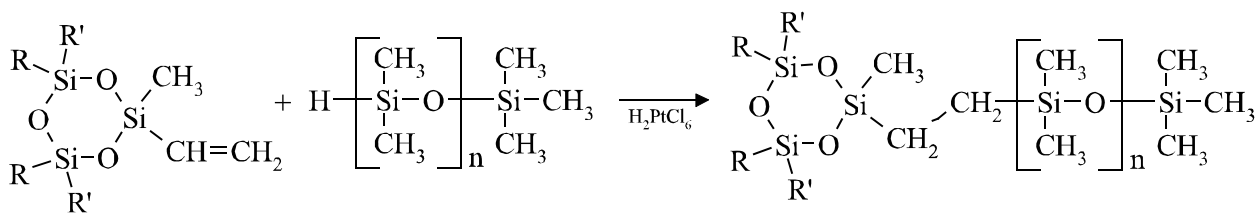
дифенил- и 1,3,3,5,5,7,7-гексаметил-5-фенилциклотетрасилоксанами в присутствии катализатора Спайера (0.01 М раствор в ТГФ, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/г гидросилоксана, 80-120 °C) [28]. Образование соответствующих бициклосилоксанов происходит по правилу Фармера (данные спектроскопии ИК и ^1H ЯМР):

литических количеств платинахлористоводородной кислоты присоединение протекает за счет β -углеродного атома винильной группы (данные спектроскопии ИК, ^1H ЯМР):

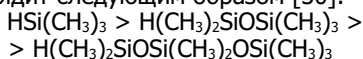


Взаимодействие гидросилоксанов общей формулы $\text{H}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ с винилорганосилоксанами в присутствии катализатора Спайера приводит к органоциклотрисилоксанам, представляющим собой про-

дукты β -присоединения с метилсилоксанэтиленовыми группами у атома кремния (данные спектроскопии ИК) [30, 31]:



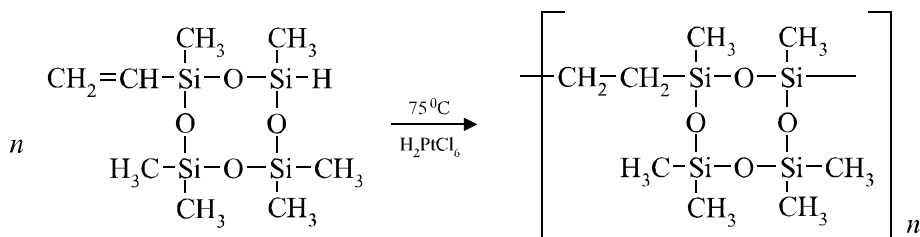
Природа заместителей R и R' в цикле не влияет на температуру начала реакции, в то время как с увеличением n в гидросилоксане наблюдается ее рост (70 °C – для $n = 0$; 90 °C – для $n = 1$; 130 °C – для $n = 2$), и ряд активности гидросилоксанов с концевыми группами Si-H выглядит следующим образом [30]:



Дальнейшую сшивку вышеописанных олигомеров, происходящую в присутствии полидиметилсилоксано-

лята тетраметиламмония (20-75 °C), связывают с передачей цепи на силоксанэтиленовые группы в условиях блочной полимеризации [31]. Причем размер силоксанэтиленовой группы в исходных соединениях мало влияет на скорость образования полимеров.

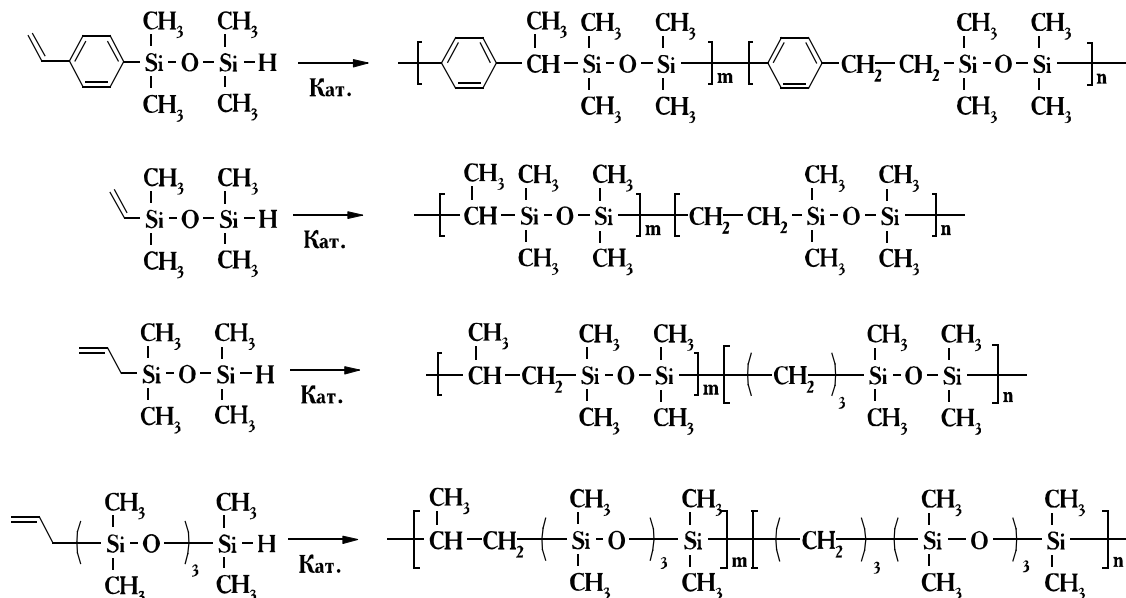
Полимеризация органосилоксанов, содержащих одновременно гидро- и винильные группы, рассмотрена в работах [32, 33]:



Реакцию проводили в растворе CCl_4 при 50-85 °C в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [(1.4-4.2) · 10⁻⁴ моль/л] [33]. Образовавшиеся продукты представлены исключительно β -аддуктами (данные ИК и ¹H ЯМР). Кинетические исследования данной реакции показали, что она описывается уравнением первого порядка по катализатору и второго – по мономеру и протекает через стадию образования промежуточного соединения мономера с ка-

тализатором. Энергия активации при концентрации катализатора 1.4 · 10⁻⁴ моль/л составляет 71.23 кДж/моль [33].

Полиприсоединение 3-винил-, 3-аллил- и 3-(4-винилфенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанов и 7-винил-1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилтетрасилоксана зависит от типа выбранного катализатора и приводит к олигомерам с молекулярной массой от 1600 до 5600 [34].



Гидросилилирование 3-винил- и 3-(4-винилфенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксанов в присутствии *цис*-[Pt(PhCN)₂Cl₂] или винилсилоксанового комплекса платины, полученного взаимодействием $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, дает продукты α - и β -присоединения, тогда как полиприсоединение аллилсилоксанов в присутствии данных катализаторов приводит к продуктам β -присоединения (данные ¹H ЯМР) [34]. По правилу Фармера протекает гидросилилирование и 3-(4-винилфенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, но в качестве катализатора необходимо использовать $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (50 °C, 3 ч).

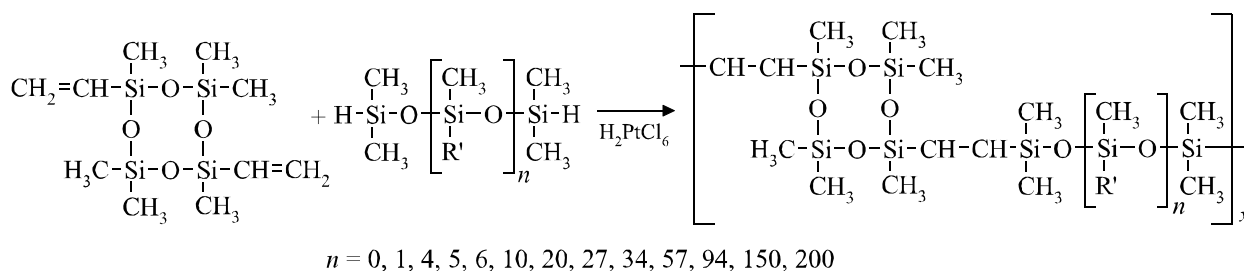
Исследование влияния заместителей у связанного с винильной группой атома кремния на реакционную способность линейных α,ω -дивинилорганосилоксанов общей формулы

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_n\text{RSiO}[(\text{CH}_3)_n\text{R}'\text{SiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{RCH}=\text{CH}_2$ ($n = 2$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$; $n = 4$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$ или C_6H_5 ; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) при гидросилилировании их α,ω -дигидроорганосилоксанами вида $\text{H}(\text{CH}_3)_n\text{RSiO}[\text{R}'\text{R}''\text{SiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{RH}$ ($n = 2$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$ или C_6H_5 , $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$; $n = 4$, $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$) при 50 °C в присутствии платинахлористоводородной кислоты показало, что метильный, этильный и фенильный заместители, находящиеся у

атома кремния, уменьшают скорость реакции гидросилилирования по мере увеличения их электронодонорности [35]. В некоторых случаях отмечено стерическое влияние фенильных групп.

Полиприсоединение α, ω -дигидрометилсилоксанов к 1,5-дивинил-1,3,3,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксану в атмосфере аргона при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов (100-110°C, 50-160 ч, в

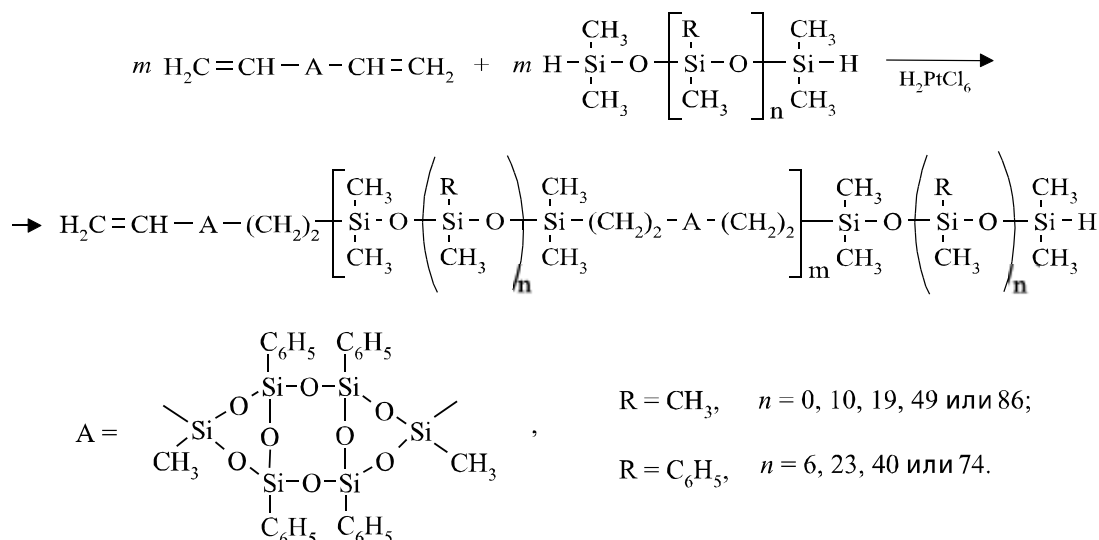
толуоле или без растворителя) в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [(1-1.5)·10⁻⁵ г/г исх. смеси в виде 0.01 N раствора в ТГФ; часть катализатора вводили перед началом реакции, а остаток – через 25-140 ч] приводит к вязким жидкостям с молекулярной массой от 75000 до 471000, зависящей от молекулярной массы исходного дигидросилоксана [36]:



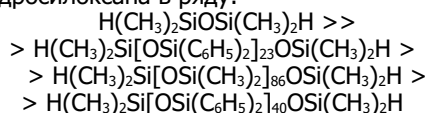
Для предотвращения снижения вязкости полимеров, получаемых по реакции каталитического гидросилилирования, необходимо использовать в качестве растворителя для $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вместо изопропилового спирта тетрагидрофуран [36]. На основании анализа спектров ИК и опытов по длительному нагреванию смеси исходных изомеров гексаметилдивинилциклотетрасилоксана авторы [36] утверждают о прохождении полиприсоединения с сохранением структур исходных

соединений, а не полимеризации гексаметилдивинилциклотетрасилоксана, для проведения которой необходимо нагревание продуктов гидросилилирования в присутствии катализатора анионной полимеризации (0.001-0.1 %).

Получение полиорганосилоксанов, содержащих одновременно линейные и циклические фрагменты в цепи, описано в работе [37]:



Взаимодействие 1,7-дивинил-1,7-диметил-3,5,9,11-тетрафенилтрициклогексасилоксана с α, ω -дигидрометил(фенил)силоксанами проводили в среде толуола в присутствии H_2PtCl_6 в ТГФ [(0.16-2.1)·10⁻³ моль/моль активного водорода]. Реакцию контролировали по изменению содержания активного водорода в реакционной смеси; отмечено постепенное повышение удельной вязкости толуольных растворов. Обнаружена зависимость скорости и глубины реакции от длины исходного α, ω -дигидросилоксана в ряду:

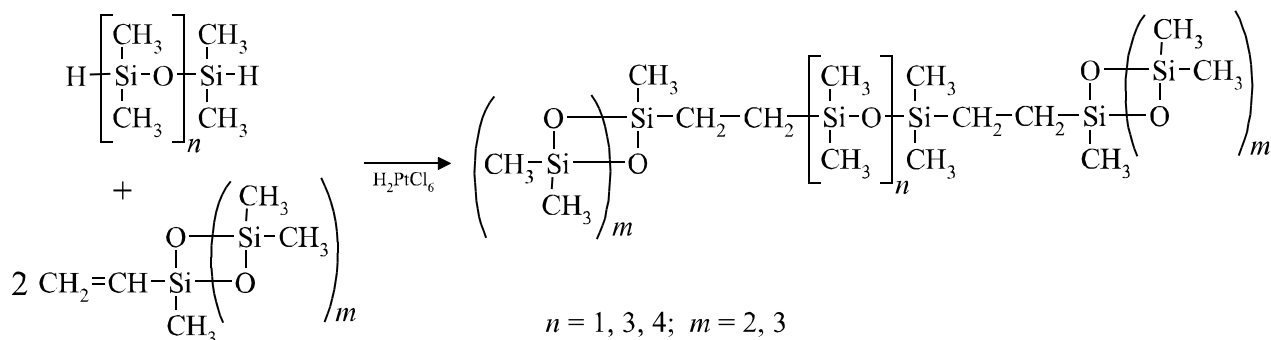


Гидросилилированием тетраметилвинилциклотетрасилоксана тетраметилциклотетрасилоксаном в присутствии H_2PtCl_6 (60-200 °C, 1·10⁻⁶ моль/г гидросилоксана) получены полимеры трехмерной структуры [38], а при использовании α, ω -дигидрометилсилоксанов $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ($n = 0-200$) в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100-110 °C, (1-1.5)·10⁻⁵ г/г смеси в виде 0.01 N раствора в ТГФ) – регулярно построенные сетчатые поликарбодиорганосилоксаны [39]. Показано,

что агрегатное состояние конечных продуктов зависит от соотношения исходных компонентов. Взаимодействие вышеназванного дигидросилоксана ($n = 20, 30, 60, 130$) с 1,3,5-триметил-1,3,5-тривинилциклотетрасилоксаном и 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксаном в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100°C) приводит к сетчатым три- и тетрафункциональным полимерам [40].

Получение сетчатых карборансилоксановых полимеров можно осуществлять взаимодействием карборансилоксановых мономеров, содержащих концевые винильные или ацетиленовые группы, с линейными и разветвленными гидросилоксанами (соотношение ненасыщенный субстрат : разветвленный гидросилоксан составляет 1:0.5 или 1:1; соотношение ненасыщенный субстрат : линейный гидросилоксан = 1:1.04, 1:0.53 или 1:0.27 соответственно) в присутствии катализаторов Спайера [41] и Карстеда в гексане [42].

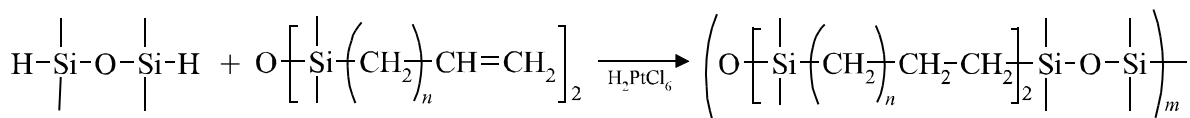
Присоединение линейного полиметилгидросилоксана к винилкарборансилоксану протекает за счет β -углеродного атома углерода и дает бесцветные твердые пластичные сетки полимера с высокой плотностью сшивки [41, 42].



На основании анализа данных спектроскопии ИК, ^1H ЯМР и ГЖХ установлено, что реакция протекает преимущественно по β -атому винильной группы, и селективность практически не зависит от температуры. При присоединении дигидросилоксанов к винилциклосилоксанам (молярное отношение 1:2) сначала образуются продукты моноприсоединения и только после 50%-ной конверсии дигидросилоксана во взаимодействие вступает второй атом водорода. Скорость гидросилирования уменьшается с увеличением длины силоксановой цепочки в ряду:



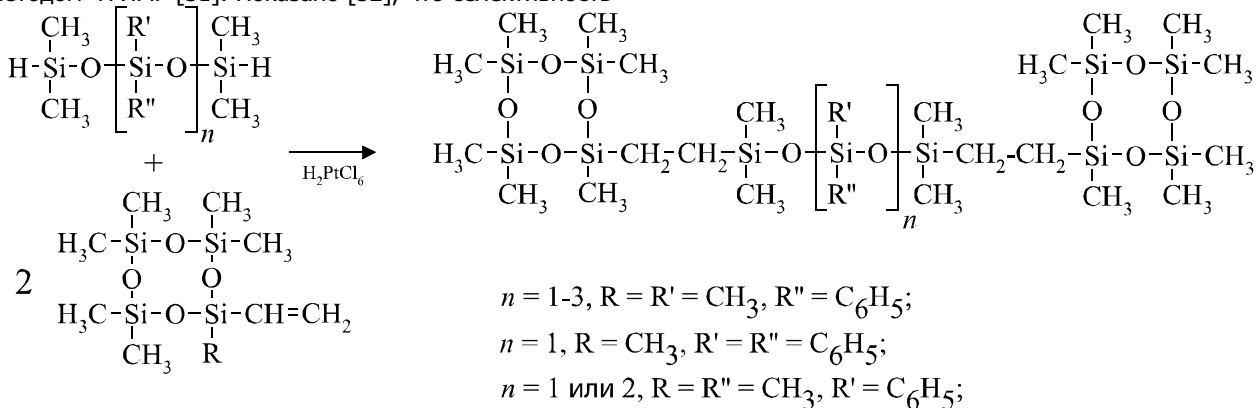
В присутствии каталитического количества H_2PtCl_6 описано [48] взаимодействие 1,3-диметил-1,3-диэтилдисилоксана с 1,3-дивинил-1,3-диметил-1,3-диэтил- и с 1,3-диаллил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, дающее полимер с молекулярной массой 800-900 и различным отношением кремний-углеродных мостиков и силоксановых группировок ($n = 0, 1$):



Гидросилирование α, ω -дивинил- и α, ω -диаллилдиметилсилоксанов α, ω -дигидрометилсилоксанами в присутствии Pt/C также приводит к линейным полимерам: $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{Si}\{[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_m\}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_m\text{R}'$ ($\text{R} = \text{R}' = -\text{CH}=\text{CH}_2$ или H , $m = 2$, $n = 2, 4, 6$; $\text{R} = \text{R}' = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ или H , $m = 3$, $n = 1, 2$; $x = 3-250$) [49, 50]. Влияние строения гидросилоксанов $\text{H}(\text{Me}_2\text{SiO})_5\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{Me}_5\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{10}\text{SiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{10}(\text{Me}_2\text{SiO})_{17}\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ и $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$ на скорость гидросилирования 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана исследовано методом ^1H ЯМР [51]. Показано [52], что селективность

гидросилирования в кипящем бензоле дивинильных соединений в присутствии $[\text{Pt}_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_4]$ зависит от расстояния между атомами кремния в силанах $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{X}(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{NH}, \text{CH}_2, \text{Si}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_4$).

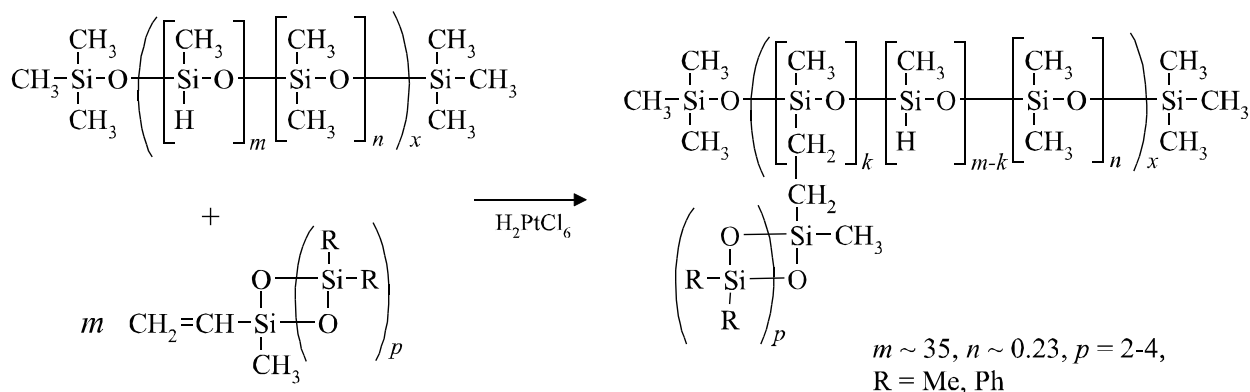
Синтез метилфенилбициклокарбосилоксанов «гантелевидного» строения, содержащих фенильные группы, как в полидиметилсилоксановой части молекулы, так и в концевых фрагментах осуществляли по реакции гидросилирования в атмосфере аргона в присутствии H_2PtCl_6 (120°C , конц. кислоты $1 \cdot 10^{-4}$ моль/моль гидрида, 8 ч) [53]:



Взаимодействие линейного винилсилоксана и кремниевоего мономера с активными группами Si-H (0.8–3 SiH/алкеновый радикал) в присутствии H_2PtCl_6 при 150°C рассмотрено в работе [54]. При наличии в реакционной среде структурирующих агентов (органогидросилоксанов) можно осуществлять при $50-100^\circ\text{C}$ вулканизацию линейных полиорганосилоксанов с винилсилоксизвеньями в цепи, приводящую к дисилилэтиле-

новым группам, которые затем выступают в качестве сшивающих звеньев при образовании линейных диорганосилоксановых макромолекул [55].

В работе [56] описано взаимодействие винилциклосилоксанов с гидрометилсилоксанами в присутствии H_2PtCl_6 (при этом достигнуть 100%-ную конверсию групп Si-H не удалось).



Образование силоксановых каучуков по реакции гидросилилирования предложено проводить в присутствии наполнителей – оксидов металлов (например, ZnO) [57]. Реакционная смесь кроме полидиметилсилоксанов с концевыми винильными и метильными группами (вязкость 15 и 17 МПа·с при 25°C соответственно), гидрометилполисилоксана и платинового катализатора гидросилилирования содержит октаметилциклотетрасилоксан и полидиметилсилоксан с концевыми гидроксигруппами. Имеются патенты по гидросилилированию силоксанов с ненасыщенными группами (≥ 2) или органополисилоксанов $(\text{SiO}_{4/2})_a[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}]_b(\text{R}_3\text{SiO}_{1/2})_c$ [где R – замещенная или незамещенная углеводородная группа, отличная от алкенильной, a, b, c удовлетворяют условиям: $0.2 \leq a/(a+b+c) \leq 0.6$ и $0.001 \leq b/(a+b+c) \leq 0.2$], силоксанами с группами Si-H (≥ 2) в присутствии катализаторов на основе платины [58, 59]; по гидросилилированию силоксанов с концевыми винильными группами гидровинилсилоксанами (вязкость каждой из компонент ≥ 300 мПа·с) в присутствии 1%-ного раствора дисперсной платины [60]; по созданию термоотверждаемых полисилоксановых композиций, содержащих алифатические соединения и полисилоксаны с Si-H группами или полисилоксаны с ненасыщенными и Si-H группами, термостойкие наполнители и диалкилплатиновый катализатор [61].

Композиции с низким линейным коэффициентом распределения, высоким сопротивлением удару, твердостью, прочностью и индексом рефракции можно получить из фенилсодержащих полиорганосилоксанов $(\text{C}_6\text{H}_5)_a\text{R}_b\text{R}^1\text{Si}(\text{O}_{4-b-c/2})_a$ [R = ненасыщенный заместитель; R¹ = алкенильная группа; $a/(a+b+c) = 25-95\%$; $(b+c)/(a+b+c) = 5-75\%$; $d/(a+b+c) \leq 10\%$; $a+b+c = 1.0-1.9$ на кремний], линейный полиорганосилоксан с алкенильными (≥ 2), фенильными и метильными группами, полисилоксан с Si-H (≥ 3) и Si-CH₃ группами и винилсилоксановый комплекс платины [62].

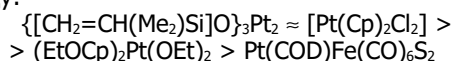
Улучшенной прочностью и гибкостью обладают кремнийорганические композиции, состоящие из смеси полиорганосилоксанов с концевыми винильными группами $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{SiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ($m = 10^3 - 10^4$; вязкость $10^2 - 10^3$ и $10^5 - 10^6$ сП), полиорганосилоксанов с концевыми и внутренними кремнийгидридными группами $[\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x\text{SiMe}_2\text{H}]_x$ ($x = 1-100$; вязкость $10-10^3$) и $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{HMe}_2\text{SiO})_y(\text{Me}_2\text{SiO})_z\text{SiMe}_3$ ($y, z = 1-100$; вязкость $10-10^3$), в качестве наполнителя SiO₂ (удельная площадь поверхности 100-200 м²/г), платинасодержащий катализатор и алкенсодержащий модификатор реакции [63]. Высокое относительное удлинение при разрыве дают кремнийорганические композиции, содержащие высоковязкие полиорганосилоксаны с концевыми (вязкость 5000-1000000 мПа·с) и боковыми винильными группами (вязкость ≥ 2000000 мПа·с), наполнитель с Si-H группами и платиновый комплекс [64].

Композиция из органополисилоксанов с кремнийалкенильными группами (≥ 2), полисилоксана $(\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2})_k(\text{R}_3\text{SiO}_{1/2})_l(\text{RHSiO}_{2/2})_m(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_n(\text{RSiO}_{3/2})_p(\text{SiO}_{4/2})_q$ (где R = углеводород с ненасыщенными алифатическими связями; $k, r \geq 0$; $m = 30-200$; $n =$

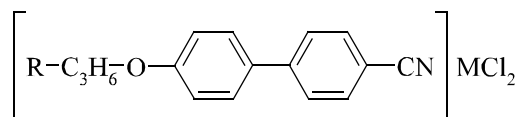
10-100; $p = 0-10$; $q = 1$; $k+r = 1-10$; $0.5 \leq (k+m)/(k+r+m+n+p+q) < 1$; вязкость 5-1000 мПа·с) и катализатора Карстеда, нанесенного на покрытую полиэтиленом бумагу, предложена для получения бумаги, обладающей антиадгезионными свойствами [65]. В качестве компонентов шампуней для волос можно использовать смесь метилгидросилоксанов, дивинилполидиметилсилоксанов и катализатора на основе платины [66].

Многокомпонентные силоксановые каучуки получают из смеси органополисилоксанов, содержащих ≥ 2 ненасыщенных групп (вязкость ≥ 1000 мПа·с), органополисилоксанов, имеющих ≥ 2 гидроксильных групп или любые другие способные к гидролизу группы, или их смесь (средняя степень полимеризации 2-50), наполнителя с гидрофильной поверхностью и гидридсодержащих органополисилоксанов (≥ 2 групп SiH на моль силоксана, вязкость которого 10 мПа·с) и катализатора гидросилилирования, которые подаются в реакционную зону из разных дозаторов [67].

Взаимодействие 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, олигогидрометилсилоксана $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{50}\text{SiMe}_3$, ди-гидроолигодиметилсилоксана (вязкость $1 \cdot 10^{-5}$ м²/с) и олигометилгидродиметилсилоксана (вязкость $3.4 \cdot 10^{-5}$ м²/с) с α, ω -дивинилолигосилоксаном $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_8\text{SiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$, 1-винил-1,1,3,3-пентаметилдисилоксаном и 3-винил-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксаном можно осуществлять в присутствии бис(η^4 -1,3-дивинил-1,1,3,3-дивинилтетраметилдисилоксан)- μ -(1,3-дивинил-1,1,3,3-дивинилтетраметилдисилоксан)диплатины(0) $\{[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Pt}_2]$, бис-(дициклопентадиенэтоксид)- μ -диэтоксиддиплатины(II) $(\text{EtOCp})_2\text{Pt}(\text{OEt})_2$, дихлородициклопентадиенплатины(II) $[\text{Pt}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2]$ и диферрогексакрбонилбиссульфида (циклоокта-1,5-диен)платины(II) $\text{Pt}(\text{COD})\text{Fe}(\text{CO})_6\text{S}_2$ при 50-80°C [68]. При этом скорость реакции зависит от строения исходных реагентов и катализатора. Например, в присутствии $(\text{EtOCp})_2\text{Pt}(\text{OEt})_2$ гидросилилирование быстрее протекает в системе олигометилгидродиметилсилоксан – $(\text{Me}_3\text{SiO})_5\text{SiMeCH}=\text{CH}_2$, в присутствии $\text{Pt}(\text{COD})\text{Fe}(\text{CO})_6\text{S}_2$ – в системе олигометилгидродиметилсилоксан – $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, а в присутствии $[\text{Pt}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2]$ скорость реакции в указанных системах практически одинакова. Авторы [68] отмечают, что реакционная способность кремнийгидридов подчиняется общим закономерностям, в то время как реакционная способность винилсилоксанов зависит в основном от строения платинового катализатора: в присутствии $(\text{EtOCp})_2\text{Pt}(\text{OEt})_2$ более активными являются винилсилоксаны с внутренней винильной группой, в присутствии $\text{Pt}(\text{COD})\text{Fe}(\text{CO})_6\text{S}_2$ – с терминальной, а в случае $[\text{Pt}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2]$ реакционная способность винилсилоксанов оказывается практически близкой. Наблюдаемые закономерности авторы связывают с разными скоростями образования – распада переходного металлокомплекса. Активность исследованных комплексов уменьшается в ряду:



Исследование полидиметилсилоксановых пленок толщиной 1-27 мкм, полученных гидросилированием дивинилсилоксана $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{150}\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ эквимольным количеством или 3.2-кратным избытком полисилоксана $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMeHO})_{25}\text{SiMe}_3$ в присутствии платинового катализатора фирмы Dow Corning и ингибитора реакции – 1-этилциклогексанола – при 25-120°C, позволило определить, что полное время реакции линейно убывает в соответствии с изменением толщины пленки [69, 70]. Отмечается наличие побочных процессов: гидролиза SiH групп и взаимодействия образовавшихся силанольных групп с кремнийгидридными

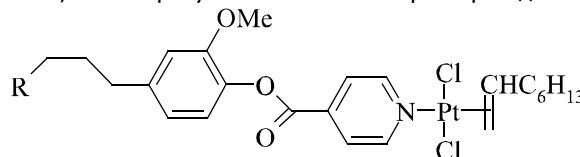


$\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}; \text{R} = \text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2, (\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}, \text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{SiMe}_2, \text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{25}\text{SiMe}_2.$

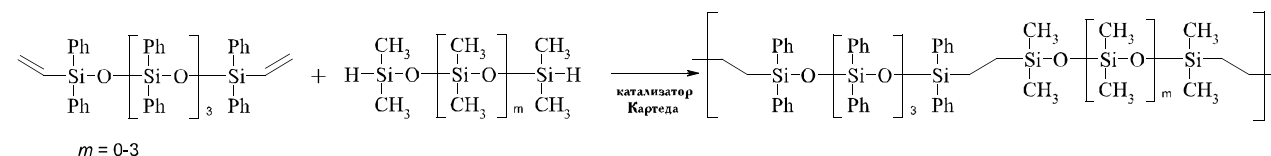
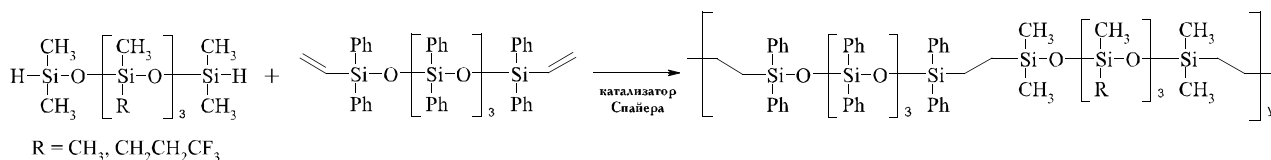
Синтезированы новые сополимеры 1,9-дигидроперметил- и 1,9-дигидро(трифторпропил)метилпентасилоксанов с 1,9-дивинилперфенилпентасилоксанами [72] и 1,9-дивинил-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декафенилпентасилоксана с α,ω -дигидроперметилолигосилоксанами и исследовано гидросилирование 1-винил-1,1,3,3,3-

или силанольными, что приводит к образованию новых силоксановых связей.

Платиновые и палладиевые комплексы, содержащие силилпропоксинитрильные лиганды, исследованы в качестве катализаторов взаимодействия 1-винил-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксана и 1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксана при 80°C [71]. Обнаружено, что палладиевые комплексы неактивны в данной реакции, а все платиновые катализаторы дают с 94-95%-ным выходом продукт β -присоединения. Однако селективность присоединения в их присутствии оказывается ниже, чем в присутствии катализатора Карстеда.



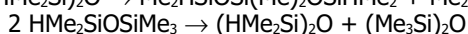
пентаметилдисилоксана избытком 1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксана в присутствии катализатора Карстеда в растворе ксилола [73]. Полученные сополимеры стабильны до 400°C в атмосфере азота и до 300°C на воздухе; при больших температурах наблюдается разрыв связи Si-C или происходит деполимеризация.



Наличие побочных реакций при вулканизации каучуков по реакции гидросилирования было обнаружено на примере взаимодействия диметилвинилсилоксанового каучука СКТВ-1 и диметилсилоксанового каучука СКТ с олигоэтилгидридсилоксаном и олигометилгидриддиметилсилоксаном в присутствии катализатора Спайера [74]. Основным побочным процессом авторы считают дегидроконденсацию гидросилоксанов, вызывающую образование групп Si-H (данные ИК спектроскопии) на образование Si-O-Si связей, и играющую значительную роль в формировании пространственной сетки при вулканизации силоксанового каучука. Реакционная способность олигоэтилгидридсилоксана в реакции гидросилирования оказалась выше, чем олигометилгидриддиметилсилоксана.

Детальное изучение побочных при гидросилировании процессов показало, что наряду с дегидроконденсацией гидросилоксанов наблюдается их диспропорционирование [75]; винилсилоксаны также претерпевают диспропорционирование в условиях реакции [76].

Диспропорционирование гидросилоксанов в присутствии комплексов платины(II) протекает в соответствии с реакциями [75]:

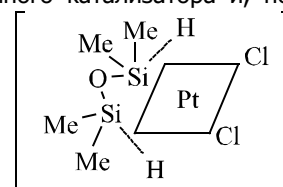


Высоко активные катализаторы гидросилирования в силоксановых системах – сульфоксидные и циклооктадиеновые комплексы платины(II) – приводят к наибольшему количеству продуктов диспропорционирования и дегидроконденсации гидросилоксанов; сульфидные и пиридинсульфоксидные комплексы занимают промежуточное положение, а наименьший эффект оказывают фосфиновые комплексы платины(II) (данные ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК, ХМС) [75]. Образование связи Si-Si наблюдается для циклооктадиеновых, биссульфоксидных и сульфидных катализаторов, однако вклад соединений со связью Si-Si в побочные при гидросилировании процессы не превышает по данным ЯМР 1%.

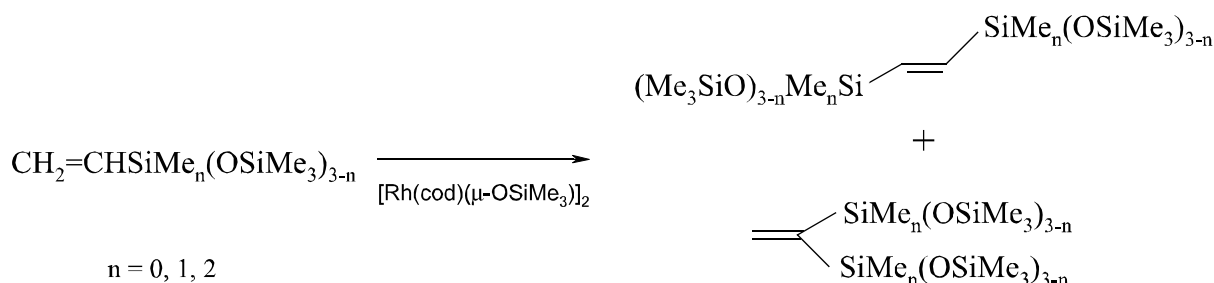
По увеличению влияния на скорость побочных при гидросилировании процессов все рассмотренные лиганды в составе платиносодержащих катализаторов можно расположить в следующий ряд:

фосфиновые < пиридинсульфоксидные < сульфидные \approx сульфоксидные \approx циклооктадиеновые.

Механизм диспропорционирования гидросилоксанов зависит от типа выбранного катализатора и, по мнению авторов [75], включает внутрисферные превращения координированных гидросилоксанов, например, для $(\text{HMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ – через стадию образования η^4 -гидросилоксанового комплекса.



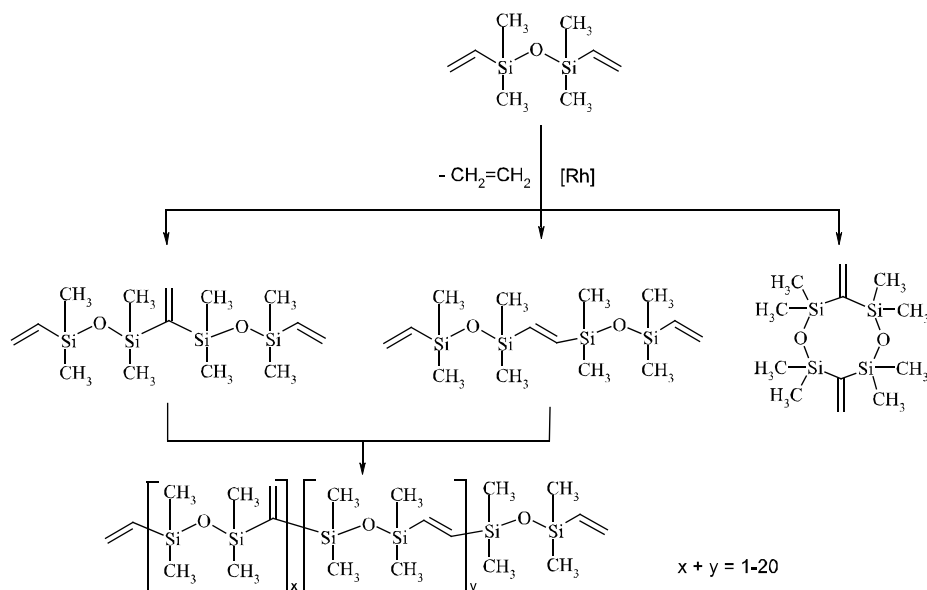
Диспропорционирование винилсилоксанов $\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_n(\text{OSiMe}_3)_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$) в присутствии $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-OSiMe}_3)_2]_2$ приводит к геометрическим изомерам силилэтилена [76]:



Выход и соотношение образующихся изомеров зависит от строения исходного винилсилоксана: $n = 0$, выход 5%, только *транс*-изомер; $n = 1$, выход 50%, *транс*-/*цис*- = 11.3; $n = 2$, выход 44%, *транс*-/*цис*- = 1.6 (90°C, 24 ч).

1,3-Дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан в результате диспропорционирования в присутствии $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-OSiMe}_3)_2]$ дает смесь трех димерных продук-

тов (80°C, 5 дней, выход 31%, соотношение циклотетрасилоксан : *транс*-изомер : *цис*-изомер силлилэтилена = 6:3:1), в присутствии $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Cl})_2]$ – продукт циклизации дивинилсилоксана с 30%-ым выходом (3 недели, 130°C). Конечным результатом диспропорционирования дивинилсилоксана в присутствии $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Cl})_2]$ является линейный полимер с молекулярной массой 1815 (130°C) [76].



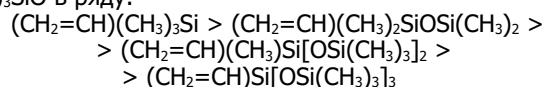
Хочется отметить подробное кинетическое изучение реакционной способности низкомолекулярных гидро- и винилсилоксанов $\text{R}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_n$ ($n = 1, 2$; $\text{R} = \text{H}$ или $\text{CH}_2=\text{CH}$) в присутствии катализатора Карстада (3-64 ppm, 20-50°C) и продуктов их взаимодействия методами хромато-масс-спектрометрии и ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР [77]. Спектральный анализ реакционных смесей позволил доказать, что гидросилилирование в рассмотренных системах приводит к продуктам в основном β -присоединения (~97%) и только небольшому количеству α -аддуктов. Активность гидросилоксанов уменьшается с увеличением молекулярной массы реагента; для винилсилоксанов наблюдается обратная зависимость.

На начальном этапе реакции скорость гидросилилирования подчиняется уравнению нулевого порядка, затем до 50%-ной конверсии наблюдается первый порядок по катализатору, а для конверсии > 50% выражение для скорости гидросилилирования описывается уравнением: $v = k[\text{SiH}]\cdot[\text{SiVi}]\cdot[\text{Pt}]$. Полученные кинетические данные авторы объяснили различными лимитирующими стадиями по механизму гидросилилирования Чока-Херрода. Когда скорость гидросилилирования не зависит от концентрации катализатора и температуры, тогда лимитирующей стадией является внедрение олефина (винилсилоксана) в связь М-Н; повышение порядка реакции до 2 – связано с замедленным образованием комплекса с олефином и окислительным присоединением гидросилоксана. Однако предложенный авторами [77] механизм гидросилилирования в силоксановых системах может иметь место только для гидросилилирования в присутствии винилсилоксановых

комплексов $\text{Pt}(0)$, так как по литературным данным плоско-квадратные координационные соединения платины(II) вначале взаимодействуют с кремнийгидридом [15, 18, 78].

При изучении каталитической активности комплексов платины с дивинилсилоксанами в гидросилилировании 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксаном определен первый порядок реакции по катализатору и сделан вывод о превалирующем влиянии на каталитические свойства дополнительного связывания центрального атома лигандом над индукционным эффектом заместителей в молекуле силоксана [79].

Анализ реакционной способности винилсилоксанов формулы $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_{3-n}\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_n$ ($n = 0-3$) и 1-винил-1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана методом конкурирующих реакций при взаимодействии с 1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксаном в присутствии $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ и для сравнения – с H_2PtCl_6 показал [80], что она уменьшается с увеличением числа групп $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ в ряду:

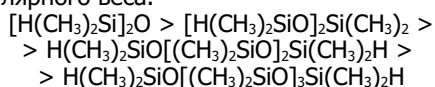


Кроме того, отклонение зависимости от линейной в координатах логарифм относительной константы скорости реакции присоединения – количество групп $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ указывает на определяющее влияние на активность винильной группы электронных факторов. С увеличением количества электроноакцепторных триметилсилокси групп увеличивается положительный заряд на атоме кремния, что понижает электронную

плотность на углеродных атомах винильной группы. На основании анализа относительных констант скоростей гидросилилирования циклического силоксана и 3-винил-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана авторы [80] полагают, что стерические факторы оказывают влияние на активность винильной группы в меньшей степени, чем электронные.

Гидросилилирование протекает с образованием преимущественно β -аддуктов [80], в то же время наблюдается большая селективность катализатора Уилкинсона по сравнению с катализатором Спайера ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль гидросилоксана, 90°C , 2 ч).

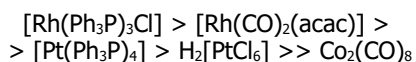
Реакционная способность дигидросилоксанов $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ($n = 0-3$) при гидросилилировании 1-гептена и 1-винил-1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксана рассмотрена в работе [81]. Взаимодействие силоксанов, проводимое при 90°C в течение 2 ч в присутствии $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/моль винилсилоксана), протекает по правилу Фармера и приводит к продуктам моно- и диприсоединения. Из данных по относительным скоростям гидросилилирования определено, что реакционная способность дигидросилоксанов уменьшается с увеличением их молекулярного веса.



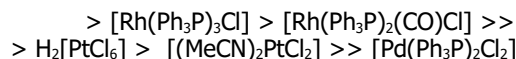
В литературе имеются сообщения об изучении присоединения 1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксана к 1-гексену, 3-винил-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксану и 1-винил-1,3,3,5,5,7,7-гептаметилциклотетрасилоксану в присутствии комплексов платины, родия, палладия, кобальта и никеля [82]. Комплексные соединения палладия и никеля, т.е. $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ и $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, являющиеся эффективными катализаторами гидросилилирования сопряженных диеновых систем, оказались неприменимы для силоксановых систем из-за их быстрого восстановления до металла, который не катализировал реакцию. Авторы [82] подробно не изучали оптимальные условия гидросилилирования для каждого катализатора, однако обнаружили [100°C , $C_{\text{кат.}}$ ($1 \cdot 10$) $\cdot 10^{-5}$ моль/л], что соединения родия ($[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}]$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ и $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}]$) селективнее, чем платины ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$ и $[(\text{MeCN})_2\text{PtCl}_2]$); комплекс палладия $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ приводит через 2 ч к следовым количествам продуктов, а бисфосфиновый комплекс никеля(II) вообще не катализирует реакцию. Также отмечается различие в селективности присоединения гидросилоксана к линейному и циклическому винилсилоксанам, которая в первом случае выше. Введение в качестве добавок к $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ фосфинов (Ph_3P и Ph_2MeP) также не активирует реакцию. Наибольшую эффективность в гидросилилировании силоксанов проявляет ацетилацетонатный комплекс родия.

Сравнительные испытания присоединения гидросилоксанов к винилсилоксанам, проведенные в присутствии карбонильных комплексов никеля и кобальта, показали заметную активность $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при высоких концентрациях ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/моль гидросилоксана, 20°C , 36 ч), тогда как для $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ достаточно отношения $1 \cdot 10^{-4}$ моль/моль; $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в этих условиях вообще не катализировал реакцию даже при 50°C .

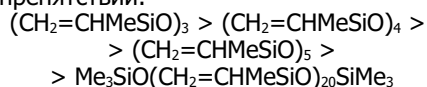
Из анализа данных работы [82] следует, что активность линейного винилсилоксана в реакции гидросилилирования выше, чем циклического. Активность катализаторов, оцененная по конверсии, в системе 1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксан – 3-винил-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан уменьшается в ряду:



Для системы 1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксан – винилциклосилоксан наблюдается следующий ряд активности катализаторов:

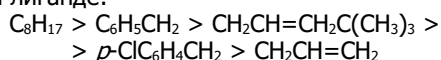


Следует отметить работу [83], в которой исследовано химическое поведение гидросилоксанов, полифункциональных гидро- и винилсилоксанов в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тетраорганоммониевых солей общей формулы $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{RN}]_2[\text{Pt}(\text{X})_n]$ ($\text{X} = \text{NO}_2$, $n = 4$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_8H_{17} ; $\text{X} = \text{Cl}$, $n = 4$ или 6, $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$). Анализ кинетических данных гидросилилирования позволил авторам установить (толуол, $50-120^\circ\text{C}$, $C_{\text{кат.}}$ $4 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), что активность циклических винильных реагентов $(\text{CH}_2=\text{CHMeSiO})_n$ ($n = 3-5$) и линейного $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{CH}_2=\text{CHMeSiO})_{20}\text{SiMe}_3$ в реакции с HETSilCl_2 уменьшается в последовательности, отвечающей усилению стерических препятствий:



Предполагается, что активность гидросилоксанов в реакции с $(\text{EtO})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ также связана с изменением стерических требований силоксана и для $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{HMeSiO})_{20}\text{SiMe}_3$ она ниже, чем для $(\text{HMeSiO})_4$ [83]. Авторы отмечают сильное замедление скорости гидросилилирования остаточными группами Si-H, наблюдаемое при конверсии выше 75%, и объясняют его возрастанием стерических препятствий за счет образования в ходе реакции групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$, стерическое влияние которых растет с увеличением глубины конверсии. Превалирующим направлением реакции является β -присоединение.

Проведенное сопоставление эффективности тетраорганоммониевых солей и платинахлористоводородной кислоты показало, что последняя несколько более активна. Наибольшее различие наблюдается в системе $(\text{CH}_2=\text{CHMeSiO})_4 - 4(\text{EtO})_3\text{SiH}$, на основании которого авторы [83] предлагают ряд влияния радикала R в аммониевом лиганде:



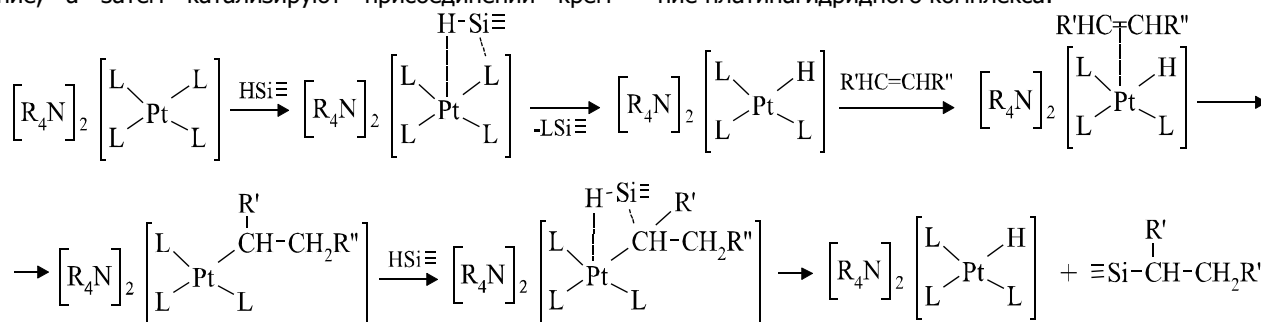
Самую низкую активность катализатора $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ объясняют влиянием дополнительного координационного взаимодействия аллильной группы с атомом платины. Кроме того, авторы отмечают только незначительное влияние природы анионного лиганда на активность катализатора, в то время как возрастание степени окисления центрального атома от 2 до 4 приводит к уменьшению активности в 1.2 раза. Напротив, селективность присоединения оказывается минимальной в присутствии H_2PtCl_6 . Наименьшее значение E_a наблюдается для $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{N}]_2[\text{PtCl}_6]$ (74.6 кДж/моль), а наибольшее – для $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ (134.0 кДж/моль).

В продолжение начатых исследований каталитической активности тетраорганоммониевых соединений $(\text{R}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{X})_m$ ($\text{X} = \text{Cl}$, NO_2 , I , Br , NCS ; $m = 4-6$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $+1$ [$n = 1-8$], C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, C_8H_{17} , $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_8H_{17}) авторы [84] провели вулканизацию диметилвинилсилоксанового каучука СКТВ-М олигоэтилгидросилоксаном по реакции гидросилилирования. Ранее выявленные закономерности гидросилилирования низкомолекулярных систем в целом оказались справедливыми и для рассматриваемой композиции, только различия в активности металлокомплексов оказались существеннее. Обнаружено влияние ацидолиганда на скорость гидросилилирования, которая уменьшается в ряду: $\text{Cl}^- \approx \text{NO}_2^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{NCS}^-$. Контроль скорости образования поперечных связей и расходом Si-H групп показал, что увеличение температуры от 100 до 200°C вызывает увеличение эффективности катализаторов, которая приближается к эффективности H_2PtCl_6 .

На основании исследований комплексов парофазной осометрией и анализа кинетики гидросилилирования авторы [83, 84] предполагают, что в ходе ката-

лиза солевая форма катализатора сохраняется, а хлороплатинаты(IV) вначале претерпевают восстановление, а затем катализируют присоединений крем-

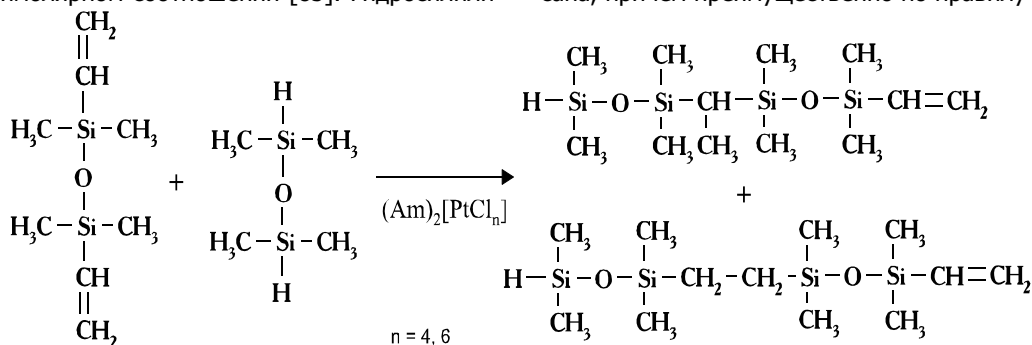
нийгидридов. Схема предлагаемого механизма катализа включает в качестве основной стадии – образование платинагидридного комплекса:



L = Cl, Br, I, NO₂, SCN; R = C₆H₅, C₆H₅CH₂, C₈H₁₇, *p*-ClC₆H₄CH₂, CH₂CH=CH₂, CH₂CH=CH₂C(CH₃)₃, C₈H₁₇; R' = H или (CH₂=CHSiMeO)_n, Me₃Si(OSiMeCH=CH₂)₁₉(OSiMe)OSiMe₃; R'' = (CH₂=CHSiMeO)_n, Me₃Si(OSiMeCH=CH₂)₁₉(OSiMe)OSiMe₃ или H; n = 2-4.

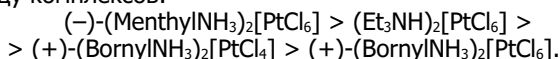
Для сравнительного изучения каталитической активности борнил-, ментил- и триэтиламиниевых платинатов (Am)₂[PtCl₆] [Am = (+)-BornylNH₃, (-)-MenthylNH₃, Et₃NH] и (+)-(BornylNH₃)₂[PtCl₄] использовали бифункциональные силосаны – 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан при их эквимольном соотношении [85]. Гидросилили-

рование протекает как за счет одной, так и двух активных групп (Si-H или Si-CH=CH₂), давая продукты α-, β- и диприслоения (данные ЯМР, ИК, ХМС, ГЖХ), которые быстро превращаются в более высокомолекулярные аддукты (вязкость от 0.34 Па·с). Вначале присоединяется одна молекула 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, причем преимущественно по правилу Фармера:

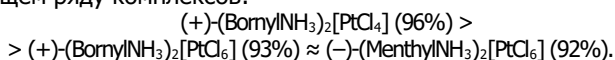


Am = (+)-BornylNH₃, (-)-MenthylNH₃, Et₃NH

Затем образующиеся моноаддукты претерпевают быстрое дальнейшее превращение, приводящее в основном к продуктам β,β-присоединения и в меньшей степени к α,α- и α,β-аддуктам. Активность катализаторов, оцененная по времени достижения 50 %-ой конверсии [(CH₂=CH)Me₂Si]₂O, снижается в следующем ряду комплексов:

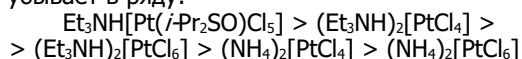


Полная конверсия 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана быстрее всего достигается в присутствии (Et₃NH)₂[PtCl₆] (470 мин), а медленнее – в присутствии (+)-(BornylNH₃)₂[PtCl₄] (более 10 ч). Селективность β-присоединения (данные ¹H ЯМР) изменяется в следующем ряду комплексов:

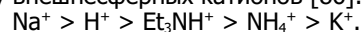


Исследование гидросилилирования вышеназванных силосанов в присутствии комплексов платины(II) и (IV) общей формулы R_{2-n}[Pt(L)_nX_{6-n}] и R_{2-n}[Pt(L)_nX_{4-n}] [n = 0, 1; R = K⁺, Na⁺, H⁺, NH₄⁺, Et₃NH⁺; L = Me₂SO, Et₂SO, *i*-Pr₂SO; X = Cl⁻, NCS⁻, K[Pt(*D*-Ala)Cl₂], *цис*-[Pt(L')₂Cl₂] и *транс*-[Pt(L')₂X'₄] (L' = Me₂SO, Me₂S, Et₂S; X' = Cl⁻, Br⁻) и октаметилциклотетрасилоксана в качестве внутреннего стандарта показало, что основным направлением присоединения является β-углеродный атом винильной группы [86].

Эффективность азотсодержащих катализаторов, оцененная по скорости и индукционному периоду реакции, убывает в ряду:



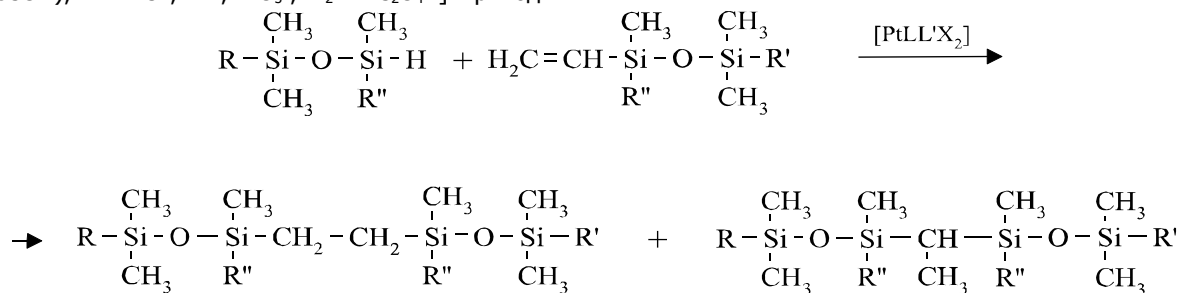
В отличие от аммонийных солей, в солях калия влияние степени окисления центрального атома на каталитическую активность платинатов(II) и (IV) неоднозначно. Так, в отсутствие нейтральных лигандов во внутренней сфере калиевые комплексы платины(IV) активнее, чем платины(II), а при наличии во внутренней координационной сфере диэтилсульфоксида активность платины(II) выше. Максимальную каталитическую активность в изучаемой реакции проявил гексахлороплатинат(IV) натрия. Каталитическая эффективность комплексов платины(IV) уменьшается в следующем ряду внешнесферных катионов [86]:



В случае октаэдрических и плоско-квадратных комплексов платины с внутрисферными лигандами их каталитическая активность имеет свои особенности. Скорость гидросилилирования в присутствии сульфоксидсодержащих внутрисферных комплексов платины(IV) выше, чем в присутствии аналогичных координационных соединений платины(II). Одновременно с этим биссульфидные комплексы платины(IV) являются менее эффективными катализаторами гидросилилирования, чем их плоско-квадратные аналоги. При этом природа ацидолиганда практически не оказывает влияния на активность и селективность их действия [86].

Гидросилилирование винилсилосанов (CH₂=CH)Me₂-SiOSiMe₃, 3-винил-1,1,3,5,5-гептаметилтрисилоксана, 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана 1,1,3,5,5-гептаметилтрисилоксаном, 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии плоско-квадратных комплексов платины [Pt(LL')X₂] [L =

RR'SO; R = Me, Et; R' = Me, Et, *p*-Tol; L' = RR'SO, Py, α -Pic, α -аминопиридин (α -NH₂Py), CH₂=CH₂, Ph₃PS; LL' = циклоокта-1,5-диен (COD), 1-метилциклоокта-1,5-диен (MeCOD); X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻; X₂ = C₂O₄²⁻] приводит к



R = H, R'' = CH₃; R = CH₃, R'' = CH₃, OSi(CH₃)₃; R' = CH=CH₂, R'' = CH₃; R' = CH₃, R'' = CH₃, OSi(CH₃)₃

L = RR'SO; R = Me, Et; R' = Me, Et, *p*-Tol; L' = RR'SO, Py, α -Pic, α -NH₂Py, CH₂=CH₂, Ph₃PS;

LL' = COD, MeCOD; X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻; X₂ = C₂O₄²⁻

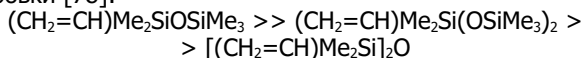
При гидросилилировании в среде бифункциональных силоксанов (2 группы Si-H или Si-CH=CH₂) реакция протекает как за счет одной, так и двух активных групп, давая продукты β -, α - и диприсуеждения. При этом в присутствии всех рассмотренных комплексов образующийся моноаддукт претерпевает дальнейшее превращение, приводящее в основном к продукту β , β -присоединения и в меньшей степени к α , α - и α , β -аддуктам, а также к дегидроконденсированным силоксанам.

Анализ кинетических данных каталитического гидросилилирования силоксанов показал, что реакционная способность винил- и гидросилоксанов существенно зависит от электронных и стерических характеристик заместителей у атома кремния. Для гидросилоксанов при эквимольном соотношении реагентов в присутствии сульфоксидсодержащих комплексов платины(II) она уменьшается в ряду [78]:

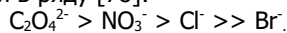


В этом ряду происходит увеличение положительного заряда на атоме кремния, что способствует укорочению длины связи Si-H и приводит к ее упрочнению. Кроме того, от (HMe₂Si)₂O к HMe₂Si(OSiMe₃)₂ возрастает влияние стерических факторов, что также способствует снижению активности HMe₂Si(OSiMe₃)₂ по сравнению с дисилоксаном.

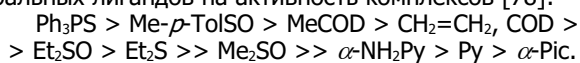
Реакционная способность винилсилоксанов в присутствии платиновых катализаторов изменяется прямо пропорционально уменьшению электронной плотности на атоме кремния при двойной связи винильной группировки [78]:



Изучение влияния анионных лигандов на активность бисульфоксидных комплексов платины(II) показало, что для увеличения каталитической активности металлокомплексов следует использовать слабокоординирующие лиганды. Уменьшение скорости реакции наблюдается в ряду [78]:



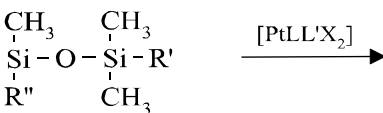
Установлено, что при катализе гидросилилирования в среде низкомолекулярных силоксановых реагентов наблюдается следующий порядок влияния нейтральных лигандов на активность комплексов [78]:



Этот ряд соответствует уменьшению σ -донорной и росту π -акцепторной способности нейтральных лигандов. Анализ каталитической активности геометрических изомеров комплекса (-)[Pt(Me-*p*-TolSO)PyCl₂] показал, что катализатор *цис*-строения является более активным при гидросилилировании в силоксановых системах, чем его *транс*-изомер.

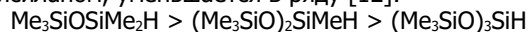
Дополнительное изучение каталитических превращений комплексов показало, что взаимодействие суль-

продуктам β - и α -присоединения, соотношение которых зависит как от строения реагентов и термодинамики процесса, так и от типа катализатора [78]:

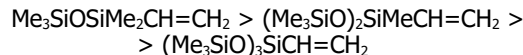


фоксидсодержащих координационных соединений платины(II) с гидро- и винилсилоксанами приводит к изомеризации металлокомплекса и диссоциации сульфоксида, а в случае бисульфоксидных комплексов – к дезоксигенированию координированного сульфоксида или к образованию платинового коллоида. Совокупность полученных данных позволила авторам [78] предположить, что для всех типов сульфоксидных комплексов первой стадией каталитического цикла является взаимодействие металлокомплекса *цис*-строения с гидросилоксаном, приводящее к внедрению последнего в координационную сферу платины в результате замещения сульфоксидного лиганда. *транс*-Комплексы в этих условиях вначале претерпевают изомеризацию, а затем происходит замещение сульфоксида. Побочные процессы – дезоксигенирование и изомеризация сульфоксидсодержащих *цис*-металлокомплексов приводят к снижению скорости гидросилилирования, а, порою, и к появлению индукционного периода реакции [78].

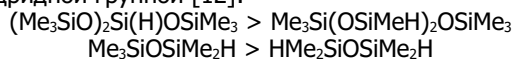
Получение и применение «коллоидных» катализаторов для гидросилилирования в силоксановых системах, которые представляют собой продукт взаимодействия в апротонных растворителях гидросилана или гидросилоксана с комплексами Pt(0) или Pt(II) является хорошей альтернативой гомогенным катализаторам [87]. Активность гидросилоксанов в присутствии платинового коллоида, полученного взаимодействием дифенилгексилфосфинового комплекса платины с триэтоксисилоном, уменьшается в ряду [12]:



Активность винилсилоксанов в присутствии того же платинового коллоида зависит от электронного окружения атома кремния, связанного с винильной группой, и в реакции с гидросилоксанами уменьшается в ряду:

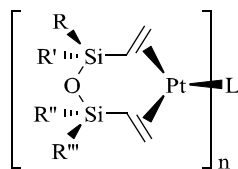


Взаимодействие дигидросилоксанов с Me₃SiOSiMe₂Vi протекает медленнее, чем силоксанов с одной кремнийгидридной группой [12]:



Гидросилилирование полисилоксановых систем предложено также проводить в присутствии нульвалентных комплексов никеля общей формулы NiXG (X = бидентатные циклические алкены C₈₋₁₂; G = моно- или бидентатные фосфорсодержащие группы, имеющие атомы водорода; замещенные или незамещенные водородсодержащие углеродные радикалы или смесь атомов связанных с фосфором в фосфорсодержащей группе) [88]. Эти комплексы успешно катализируют реакцию, приводя к кремнийорганическим эластомерам уже при комнатной температуре.

В работе [89] описан синтез катализаторов гидросилилирования силосанов – платиновых комплексов ($n = 1, 2$; R, R', R'', R''' = алкильный и/или ацильный радикал, например, CH₃ или C₁-C₁₈; L = лиганды типа малеиновой кислоты или ее производных: амидов, имидов, ангидридов различным образом замещенных или соединенных через мостик, а также бензо- и нафтохинон и их замещенные). В качестве исходных соединений используют толуольный раствор катализатора Карстеда и двухмольный избыток лиганда L. Металлокомплексы такого же строения или содержащие вместо 1,3-дивинилдисилоксана олефиновые лиганды (норборнен, циклогексен и этилен) также проявляют каталитическую активность в силосановых системах, позволяя получать полимеры сетчатого строения и модифицировать силосановые масла [90].



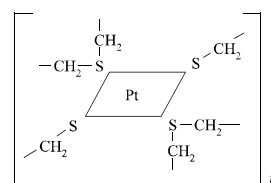
Высокую каталитическую активность при гидросилилировании гидросиланами или гидросилоксанами силанов или силосанов с ненасыщенными связями проявляет легко регенерируемый платиновый катализатор, закрепленный на неорганическом носителе с SiEt группами [91].

Исследовано взаимодействие 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии платины(II), иммобилизованной на полиметилсульфиде [92]. Гидросилилирование приводит вначале к образованию продуктов α - и β -присоединения 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана к одной винильной группе 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, причем преимущественно образуется β -аддукт. Затем образующиеся моноаддукты претерпевают быстрое превращение в продукты α,α -, α,β - и β,β -присоединения (преобладает β,β -аддукт), которые в свою очередь вступают в дальнейшее гидросилилирование (через 5 ч при 50°C молекулярная масса образующихся мономеров равна 850-900). Температурный режим работы хемосорбированной на полиметилсульфиде платины(II) (> 50°C) зависит как от количества платины на иммобилизате (оптимально $8.5 \cdot 10^{-5}$ моль/г сорбента), так и от количества платины, приходящейся на моль реакционной смеси (оптимально $5.95 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Селективность присоединения составляет 87% при C_{Pt} $8.5 \cdot 10^{-5}$ моль/г полиметилсульфида. Значение E_a реакции гидросилилирования в присутствии иммобилизованной платины составляет 82.2 ± 1.5 кДж/моль ($\ln k_0$ 25.6) [92], что в 3-10 раз больше, чем при гидросилилировании силосанов в присутствии гомогенных катализаторов.

Одним из возможных путей воздействия на каталитическую активность катализаторов является их фотооблучение. Преимущественно применяют два направления фотоактивации светом металлокомплексов: фотоассистирующее и фотоиндуцирующее. Под фотоассистированием подразумевается непрерывное облучение

предкатализатора (считают, что истинный катализатор образуется непосредственно в реакционной среде) для поддержания его каталитической активности.

Типичный пример фотоиндуцирующего действия

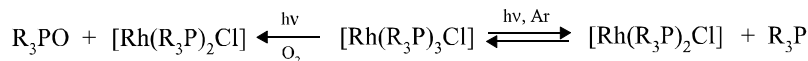


света – это восстановительное фотоэлиминирование лиганда с образованием высокоактивного 14-электронного платинового центра в ацетилацетонатном комплексе платины(II) (50 ppm) при облучении видимым светом, рассмотренное на примере гелеобразования (84 с) смеси 37.5 частей винилполидиметилсилоксана с концевыми активными группами и 2.5 частей полиметилгидросилоксана с терминальными триметилсилильными группами [93].

Другим интересным примером фотоактивации металлокомплекса, относящимся к фотоиндуцирующему действию света, является облучение ближним УФ светом (η^5 -циклопентадиенил)триалкилплатины(II) в присутствии поглощающих видимый свет полициклических ароматических сенсibilizаторов, в результате которого образуется активный коллоидный платиновый катализатор, катализирующий взаимодействие гидросилоксанов $R_nSi[(OSiR_2)_p]_{4-n}$ (R = H, (цикло)алкил, Ph, $\leq 50\%$ R = H; $n = 0-3$, $p = 1-3000$) с винилсилоксанами $R'_mSi[(OSiR'_2)_t]_{4-m}$ (R' = галогенированный (цикло)алкил, Ph, галогенированная C=C ненасыщенная группа; $t = 1-3000$; $m = 0-3$) [94].

В условиях импульсного облучения ($h\nu$ 710 нм) (метил- η^5 -циклопентадиенил)триметилплатина(II) успешно катализирует получение микроразмерных трехмерных полидиметилсилоксанов [95]. Катализатор после поглощения двух фотонов остается активным и без облучения, что с одной стороны приводит к снижению разрешения образующейся сетки, но при этом актуально для сшивки полисилоксановых поверхностей между собой. В отличие от платинового катализатора, применение изопропилтиоксантона (инициатор радикальной полимеризации, $h\nu$ 780 нм) является мультифотонным процессом и не сопровождается темновым гидросилилированием, что дает большее разнообразие микроструктур с высокой разрешающей способностью материалов [95].

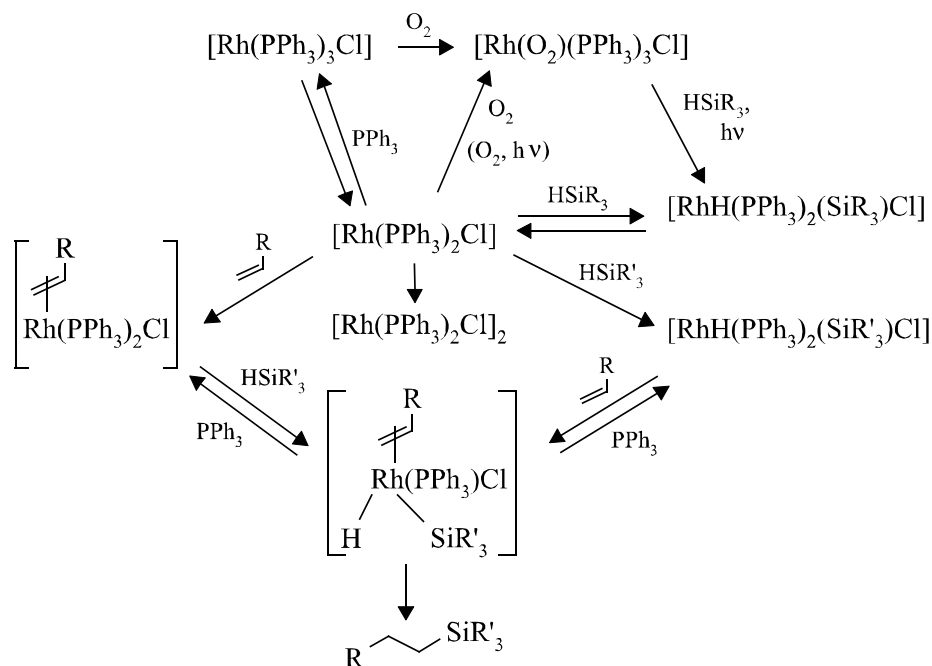
Примером фотоиндуцирующего действия света на катализатор является гидросилилирование 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и 1-гептена 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном и гептаметилциклотетрасилоксаном в присутствии фотоактивируемых комплексов родия(I), в основном $[Rh(Ph_3P)_3Cl]$ (свет с λ 300-450 нм) [96]. Обнаружено, по сравнению с темновым процессом, заметное увеличение скорости гидросилилирования и возрастание эффективности облучения в присутствии кислорода воздуха вследствие окисления элиминировавшего фосфина в плохо координирующийся фосфиноксид.



Гидросилилирование в присутствии $[HRh(Ph_3P)_2Cl(SiMe_2Cl)]$ показало его максимальную эффективность среди исследованных родиевых катализаторов, не зависящую от температуры (25-70°C) и облучения, и сравнимую с облученным катализатором Уилкинсона (70°C) [96].

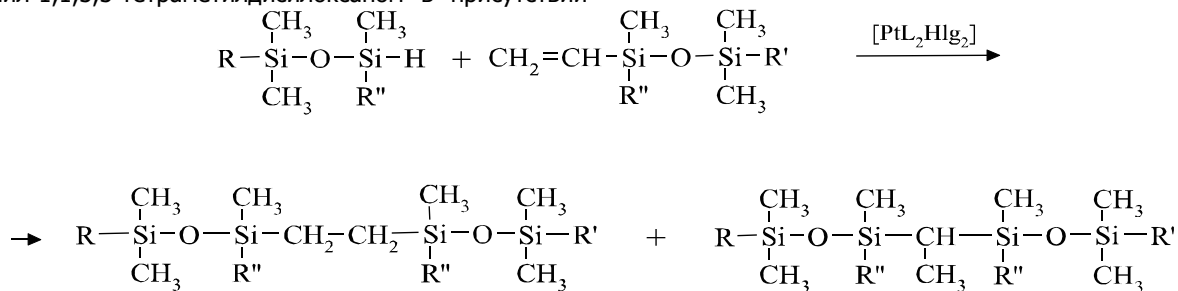
При катализе в присутствии $[Rh(Ph_3P)_3Cl]$ предполагается образование моноядерного оксокомплекса $[Rh(Ph_3P)_3(O_2)Cl] \cdot nCH_2Cl_2$, а роль димерного оксокомплекса $[Rh(Ph_3P)_3(O_2)Cl \cdot CH_2Cl_2]_2$ считается меньшей,

несмотря на то, что в нем облегчена ключевая стадия генерации катализатора – диссоциация фосфина. При этом по завершении облучения кислород воздуха, окисляя фосфин в фосфиноксид и препятствуя тем самым обратной реакции, обеспечивает высокую концентрацию родиевого катализатора. Снижение активности этого катализатора в последующем темновом процессе связывают с образованием в реакционной среде кремний-родиевого комплекса.



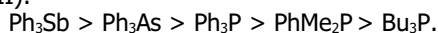
Исследовано методами ГЖХ и ЯМР ^1H спектроскопии взаимодействие 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксана и 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с 3-винил-1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксаном и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии

комплексов родия(I) $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CH}_2)_2\text{Cl}]$ и $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ и термо- и фотоактивированных комплексов платины(II) $[\text{Pt}(\text{R}_2\text{R}'\text{X})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{X} = \text{P}, \text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}; \text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ или Bu) [97].

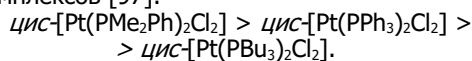


$\text{R} = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_3; \text{R} = \text{CH}_3, \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{OSi}(\text{CH}_3)_3; \text{R}' = \text{CH}=\text{CH}_2, \text{R}'' = \text{CH}_3; \text{R}' = \text{CH}_3, \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

При катализе гидросилилирования в среде низкомолекулярных силоксановых реагентов в условиях термоактивации наблюдается следующий порядок влияния нейтральных лигандов на активность комплексов платины(II):



Скорость гидросилилирования изменяется незначительно, однако наблюдается ее некоторое снижение в ряду комплексов [97]:

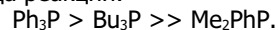


Скорость присоединения в присутствии *цис*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{Py})\text{Cl}_2]$ ниже, чем в присутствии *цис*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$; наименьшую каталитическую активность проявляет катализатор Уилкинсона. Значение энергии активации взаимодействия 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с трехкратным молярным избытком 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в присутствии *цис*- $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ для участка быстрого гидросилилирования составляет 10.2 ± 0.8 кДж/моль ($\ln k_0$ 0.89).

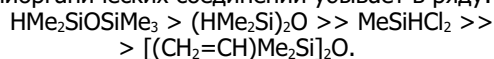
Присоединение гидросилоксанов к винилсилоксанам в присутствии бисфосфиновых комплексов платины(II) в условиях фотоиндуцирования (широкополосный свет, пирексовый фильтр) приводит к небольшому увеличению скорости гидросилилирования и, как правило, заметному сокращению индукционного

периода реакции по сравнению с темновым процессом [97]. Детальное изучение гидросилилирования в присутствии фотоактивируемого комплекса *цис*- $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ показало, что оптимальным относительно скорости гидросилилирования является одномоментное облучение.

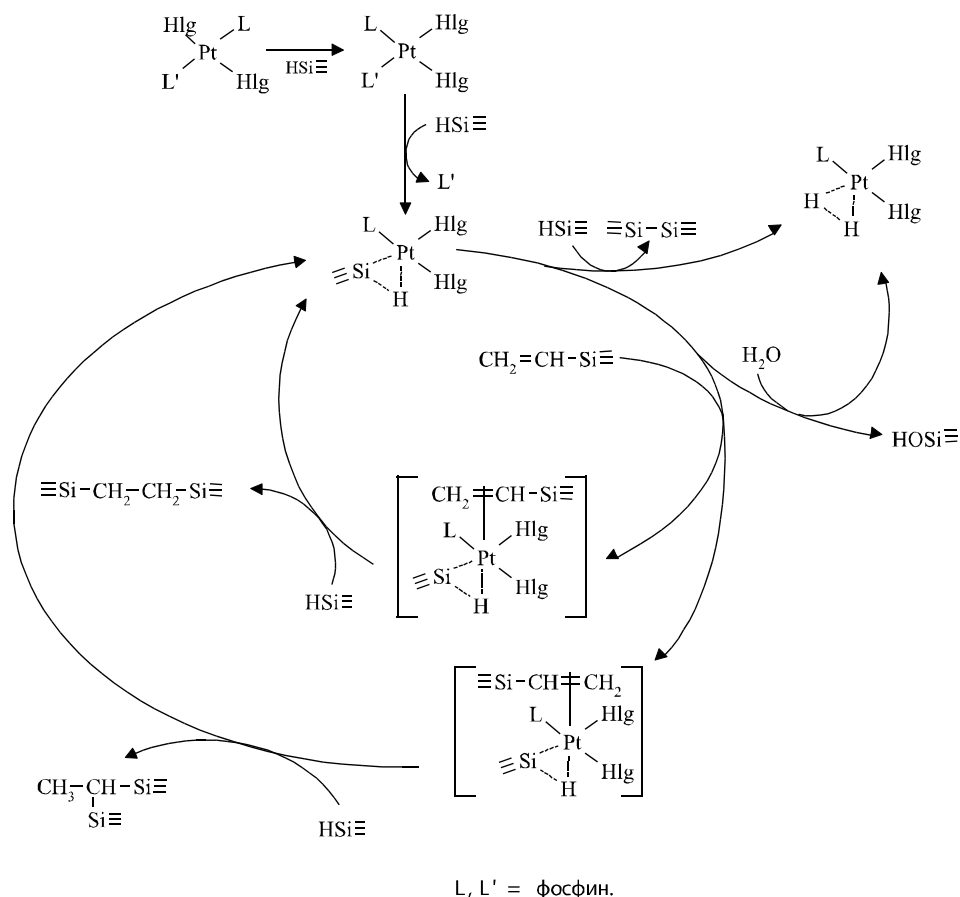
Влияние фосфиновых лигандов на эффективность фотоактивируемого катализатора в силоксановых системах заметно отличается от темного процесса, например, по ряду, отвечающему уменьшению индукционного периода реакции:



Параллельно наблюдаемая восстанавливающая по отношению к комплексам способность рассмотренных кремнийорганических соединений убывает в ряду:

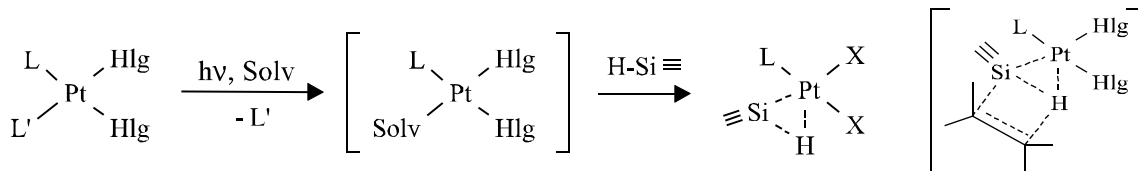


Механизм гидросилилирования в присутствии фосфиновых комплексов платины(II) предполагает атаку гидросилоксаном *цис*-комплекса, что приводит к вытеснению нейтрального лиганда из внутренней координационной сферы платины(II) с образованием η^2 -кремнийгидридного комплекса. Затем происходит координация винилсилоксана и под действием следующей молекулы гидросилоксана – образование продуктов реакции и регенерация катализатора.



Механизм гидросилирования в присутствии фотоактивируемых катализаторов на первой стадии включает фотодиссоциацию лиганда, приводящую к координационно-ненасыщенному платиновому центру, во взаимодействие с которым вступает гидросилоксан.

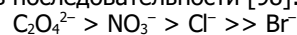
Дальнейшие превращения η^2 -гидросилоксанового комплекса, по мнению авторов [97], мало отличаются от вышеприведенной схемы темнового гидросилирования.



Еще одним примером фотоиндуцирующего действия света является гидросилирование дивинилтетраметилдисилоксана пентаметил- и тетраметилдисилоксаном в присутствии фотоактивируемых алкен- и сульфоксидсодержащих комплексов платины(II) [Pt(MeCOD)Cl₂], (-)-*цис*-[Pt(Me-*p*-TolSO)₂Cl₂], *цис*- и *транс*-(-)-[Pt(Me-*p*-TolSO)PyCl₂], (-)-*цис*-[Pt(Me-*p*-TolSO)(CH₂=CH₂)Cl₂] [98]. Детальное изучение влияния продолжительности фотоактивации на скорость и селективность гидросилирования показало, что изменение времени облучения практически не оказывает влияния на селективность гидросилирования. При этом увеличение скорости образования продукта β,β -присоединения прямо пропорционально продолжительности фотоактивации. Наибольший эффект от облучения наблюдается для биссульфонидных комплексов вследствие их большей чувствительности к кванту света. Фотолит таких комплексов вызывает диссоциацию нейтрального лиганда, приводящую к ненасыщенному координационному центру, который в свою очередь, тут же вступает во взаимодействие с силоксаном, давая истинный катализатор гидросилирования. В то же время фотоактивация комплексов *транс*-строения оказалась неэффективной, что связывают с их неспособностью к фотодиссоциации [97].

Максимальный эффект на скорость гидросилирования при фотооблучении наблюдается в присутствии биссульфонидных комплексов, содержащих второй фотоочувствительный центр – оксалатный лиганд. Влияние анионного лигандного окружения на актив-

ность фотоактивируемых биссульфонидных катализаторов убывает в последовательности [98]:



Недавно появились работы по практическому использованию фотооблучения при гидросилировании. Например, создание герметизирующего состава с улучшенной адгезией к пластику, содержащего кремниевую жидкость, гидро- и винилсодержащий полисилоксаны и фотокатализатор гидросилирования [99].

Таким образом, рассмотренное в данной работе каталитическое гидросилирование является удобным способом получения разнообразных силоксанов, в том числе высокомолекулярных, интерес к которым не ослабевает и по сей день. Реакционная способность гидро- и винилсилоксанов зависит от трех основных факторов: молекулярной массы, стерического эффекта и элетронодонорности заместителя при атоме кремния (их увеличение отрицательно сказывается на реакционной способности); отмечается, что активность линейных винилсилоксанов выше, чем у циклических и, кроме того, зависит от строения используемого катализатора. Имеющие место при гидросилировании побочные процессы – диспропорционирование гидро- и винилсилоксанов и дегидроконденсация гидросилоксанов – зависят от каталитической активности и строения используемого катализатора (уменьшение его активности приводит к снижению количества побочных процессов) и в ряде случаев играют значительную роль в формировании пространственной сетки образующихся силоксановых олигомеров и полимеров.

Наибольшее число исследователей предпочитает осуществлять реакцию в присутствии промышленно доступных катализаторов Спайера и Карстеда. Однако такой подход имеет ряд недостатков, связанных со сложностью регулирования скорости процесса и наличием значительного индукционного периода при гидросилилировании в их присутствии. Альтернативными эффективными катализаторами гидросилилирования в силоксановых системах являются алкен-, фосфор- или серосодержащие комплексы платины, позволяющие варьировать режим отверждения силоксановых композиций в широком интервале температур и в большинстве случаев способствующие высокой селективности присоединения. Координационные соединения родия(I), никеля, кобальта и железа менее эффективны в силоксановых системах, а палладиевые катализаторы практически не проявляют каталитических свойств.

Несомненный интерес представляет направление по гидросилилированию в присутствии фотоактивируемых металлокомплексов, однако такой способ активации катализатора в промышленности пока не реализо-

ван, вероятно, из-за сложностей аппаратного оформления процесса и отсутствия высокой экономической эффективности данного подхода.

В то же время количество работ, посвященных изучению механизма гидросилилирования в силоксановых системах, крайне мало, а их результаты часто не согласуются между собой. Однако в последнее время наблюдается определенная согласованность взглядов на ключевую стадию гидросилилирования, которой считают координацию гидросилоксана, приводящую к образованию истинного катализатора процесса.

В любом случае гидросилилирование в силоксановых системах нельзя назвать изученным, а потенциал возможных катализаторов – исчерпанным. Наиболее перспективным представляется поиск новых платиновых катализаторов с лигандами, способных к координации кремнийгидридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (06-03-32137а, 09-03-00341а) и правительства СПб (25-04/10).

Литература

1. Sommer L.H., Pietrusza E.W., Whitmore F.C. // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69, N 1. P. 188-.
2. Speier J.L., Webster J.A., Barnes G.H. // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, N 3. P. 974-979.
3. Karsted B.D. Pat. 1548755 Fr. 1968. (С.А. 1969. Vol. 71, N 19. 91641q).
4. Лукевиц Э., Воронков М.Г. Гидросилилирование, гидрогенирование и гидроэтанлирование. – Рига: Из-во АНЛатвССР, 1964. 370 с.
5. Lewis L.N., Uriarte R.J., Lewis N. // J. Catal. 1991. Vol. 127, N 1. P. 67-74.
6. Lewis L.N., Uriarte R.J. // Organometallics. 1990. Vol. 9, N 3. P. 621-625.
7. Lewis L.N. // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112, N 16. P. 5998-6004.
8. Lewis L.N., Uriarte R.J., Lewis N. // J. Mol. Catal. 1991. Vol. 66, N 1. P. 105-113.
9. Lewis L.N., Lewis N. // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, N 23. P. 7228-7231.
10. Stein J., Lewis L.N., Gao Y., Scott R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121, N 15. P. 3693-3703.
11. Lewis L.N. // Chem. Rev. 1993. Vol. 93, N 8. P. 2693-2730.
12. Stein J., Lewis L.N., Smith K.A., Lettke K.X. // J. Inorg. Organomet. Chem. 1991. Vol. 1, N 3. P. 325-334.
13. Marciniak B., Guliński J. // J. Organomet. Chem. 1993. Vol. 446, N 1-2. P. 15-23.
14. Сворцов Н.К. // Ж. общей химии. 1993. Т. 63, Вып. 5. С. 961-987.
15. Ojima I., Li Z., Zhu J. Recent Advances in the Hydrosilylation and Related Reactions // The Chemistry of Organic Silicon Compounds // Eds. Z. Rappaport, Y. Apeloig. – N.Y.: J. Wiley & Sons, 1998. Vol. 2. P. 1687-1792.
16. Андрианов К.А., Соучек И., Хананашвили Л.М. // Успехи химии. 1979. Т. 48, Вып. 7. С. 1233-1255.
17. Пухнаревич В.Б., Лукевиц Э., Копылова Л.И., Воронков М.Г. Перспективы гидросилилирования / Под ред. Э. Лукевица. – Рига: Инст. орг. синтеза ЛатвАН, 1992. 383 с.
18. Comprehensive Handbook on Hydrosilylation / Ed. B. Marciniak. – Oxford: Pergamon, 1992. 758 p.
19. Skvortsov N.K. // Rhodium Express. 1994. N 4. P. 4-36.
20. Лукевиц Э.Я. // Успехи химии. 1977. Т. 46, Вып. 3. С. 507-522.
21. Marciniak B. // Silicon Chemistry. 2002. Vol. 1, N 3. P. 155-175.
22. Roy A.K. // Adv. Organomet. Chem. 2008. Vol. 55. P. 1-59.
23. Marciniak B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluć P. Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances // Advances in Silicon Science / Ed. Marciniak B. – Springer, 2008. Vol. 1. 398 p.
24. Жданов А.А., Андрианов К.А., Малыхин А.П. // Высокомогл. соед. Серия А. 1974. Т. 16, N 10. С. 2345-2350.
25. Андрианов К.А., Соучек И., Хананашвили Л.М., Амбруш Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975, N 3. С. 606-609.
26. Андрианов К.А., Кочеткова А.С., Хананашвили Л.М. // Ж. общей химии. 1968. Т. 38, N 7. С. 175-178.
27. Андрианов К.А., Петрашко А.И., Аснович Л.З., Гашникова Н.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967, N 6. С. 1267-1271.
28. Жданов А.А., Котов В.М., Пряхина Т.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. N 1. С. 241-244.
29. Андрианов К.А., Котов В.М., Пряхина Т.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975, N 1. С. 129-131.
30. Андрианов К.А., Жданов А.А., Родионова Е.Ф., Василенко Н.Г. // Ж. общей химии. 1975. Т. 45, Вып. 11. С. 2444-2448.
31. Андрианов К.А., Жданов А.А., Родионова Е.Ф., Василенко Н.Г. // Высокомогл. соед. Серия А. 1976. Т. 18, N 7. С. 1642-1646.
32. Андрианов К.А., Сидоров В.И., Хананашвили Л.М., Кузнецова Н.В. // Ж. общей химии. 1965. Т. 35, Вып. 4. С. 698-700.
33. Андрианов К.А., Сидоров В.И., Зайцева М.Г., Хананашвили Л.М. // Химия гетероцикл. соед. 1967, N 1. С. 32-34.
34. Shintani K., Ooi O., Mori A., Kawakami Y. // Polymer Bull. 1996. Vol. 37, N 6. P. 705-710.
35. Андрианов К.А., Гаврикова Л.А., Родионова Е.Ф. // Высокомогл. соед. Сер. А. 1971. Т. 13, N 4. С. 937-940.
36. Жданов А.А., Андрианов К.А., Малыхин А.П. // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1973. Т. 211, N 5. С. 1104-1107.
37. Андрианов К.А., Тихонов В.С., Клементьев И.Ю., Рожнова М.Н. // Высокомогл. соед. Сер. А. 1976. Т. 18, N 10. С. 2288-2292.
38. Андрианов К.А., Тихонов В.С., Клементьев И.Ю. // Высокомогл. соед. Сер. Б. 1974. Т. 16, N 1. С. 67-70.
39. Жданов А.А., Андрианов К.А., Малыхин А.П. // Высокомогл. соед. Сер. А. 1974. Т. 16, N 8. С. 1765-1769.
40. Левин В.Ю., Андрианов К.А., Слонимский Г.Л., Жданов А.А., Любавская Е.А., Малыхин А.П. // Высокомогл. соед. Сер. А. 1974. Т. 16, N 9. С. 1951-1960.
41. Houser E.J., Keller T.M. // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. 1998. Vol. 36, N 11. P. 1969-1972.
42. Kolel-Veetil M.K., Keller T.M. // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. 2006. Vol. 44, N 1. P. 147-155.
43. Si Q.-F., Wang X., Fan X.-D., Wang S.-J. // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. 2005. Vol. 43, N 9. P. 1883-1894.

44. Si Q.-F., Fan X.-D., Liu Y.-Y., Kong J., Wang S.-J., Qiao W.-Q. // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. 2006. Vol. 44, N 10. P. 3261-3270.
45. Жданов А.А., Северный В.В., Гутцайт Э.Ю., Андрианов К.А. // Пласт. массы. 1966, N 1. С. 23-25.
46. Северный В.В., Флакс Э.Ю., Жданов А.А., Власова В.А., Андрианов К.А., Вишневыский Ф.Н. // Высокомолекул. соед. Серия А. 1974. Т. 16, N 2. С. 419-423.
47. Андрианов К.А., Котов В.М., Пряхина Т.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975, N 10. С. 2055-2058.
48. Петров А.Д., Вдовин В.М. // Изв. АН СССР. ОХН. 1959, N 5. С. 939-941.
49. Greber G., Reese E. // Macromol. Chem. 1964. Bd. 77, N 8. S. 13-25.
50. Greber G., Metzinger L. // Macromol. Chem. 1960. Bd. 39, N 1/2. S. 189-216.
51. Shi T., Xie Z., Wang Q. // Yingyong Huaxue = Chin. J. Appl. Chem. 1995. Vol. 12, N 2. P. 113-114. (РЖХим. 1996. 12Ж56).
52. Giraud L., Jenny T. // Chimia. 1997. Vol. 51, N 8-9. P. 626.
53. Жданов В.А., Котов В.М., Пряхина Т.А. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1985, N 2. С. 436-439.
54. Mink A.E., Mitchell D.D. Pat. 3801544 USA. 1974. (РЖХим. 1975. 3С327П).
55. Matherly J.E. Pat. 3642685 USA. 1972. (РЖХим. 1972. 23С699П).
56. Меладзе С.М., Мукбаниани Н.О., Чачуа Е.И., Есартия И.Г. // Тез. докладов Всероссийской конф. «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение». М., 2000. С. С36.
57. Toub M.R., Finney D.L. Pat. 4640956 USA. 1987. 4 p. (CA. 1987. Vol. 106, N 16. 121188h).
58. Kajima T., Sawada T., Ryuzaki S., Yoshino Y. Pat. 62 227424 Japan Kokai Tokkyo Koho. 1987. 4 p. (CA. 1988. Vol. 108, N 14. 113861y).
59. Mochizuki K., Hirai N. Pat. 77667 PCT Int. Appl. WO. (JP). 2006. 25 p. (CA. 2006. Vol. 145, N 9. 168583d).
60. Friedrih H., Gerhard P. Ger. Offen. 3115563. 1982. 21 p. (CA. 1983. Vol. 98, N 10. 73991g).
61. Mueller P., Fehn A., Mesnaritsch R. Ger. Offen 10123935. 2001. 12 p. (CA. 2001. Vol. 135, N 25. 358669b).
62. Takamashi M. Pat. 2007039483 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.11 p. (CA. 2007. Vol. 146. 230189).
63. Han Y.S., Jun Y.S., Kim G.E. Pat. 78025 Republ. Korean Kongkae Tacho Kongbo KR. 2004. (CA. 2006. Vol. 145, N 13. 250547d).
64. Woerner C. Pat. 1721937 Eur. Pat. Appl. EP. 2006. (CA. 2006. Vol. 145, N 25. 490494c).
65. Hori S., Kuo C.M., Yamada T., Cray S.E., Ekland R.A., Cray D.A. Pat. 2007211186 Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. 22 p. (CA. 2007. Vol. 147. 302271).
66. Giroud F. Pat. 2910312 Fr. Demande FR. 2008. 27 p. (CA. 2008. Vol. 149. 86943).
67. Rapson L.J. Pat. 2008002532 PCT Int. Appl. WO. 2008. 33 p. (CA. 2008. Vol. 148. 101799).
68. Царева А.В., Чурилова И.М., Исаев Ю.В., Киреев В.В., Копылов В.М. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2005. Т. 47, N 1. С. 22-27.
69. Simpsom T.R.E., Parbhoo B., Keddie J.L. // Polymer. 2003. Vol. 44, N 17. P. 4829-4838.
70. Simpsom T.R.E., Tabatabaian Z., Jeynes C., Parbhoo B., Keddie J.L. // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. 2004. Vol. 42, N 6. P. 1421-1431.
71. Amako M., Schinkel J., Freiburger L., Brook M.A. // Dalton Trans. 2005. N 1. P. 74-81.
72. Gädde T.M., Weber W.P. // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. 2005. Vol. 43, N 10. P. 2155-2166.
73. Lee N.S., Gädde T.M., Weber W.P. // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. 2005. Vol. 43, N 23. P. 6146-6152.
74. Подоба А.М., Голдовский Е.А., Донцов А.А. // Каучук и резина. 1987, N 7. С. 23-27.
75. де Векки Д.А., Викторовский И.В., Скворцов Н.К. // Ж. общей химии. 2004. Т. 74, Вып. 9. С. 1426-1433.
76. Marciniak B., Walczuk-Guściora E., Błażejewska-Chadyniak P. // J. Mol. Catal., A: Chemical. 2000. Vol. 160, N 1. P. 165-171.
77. Brand D., Moretto H.-H., Schulze M., Wrobel D. // J. prakt. Chem. 1994. Bd. 336, Nr. 3. S. 218-224.
78. де Векки Д.А., Ольшеев В.А., Слевак В.Н., Скворцов Н.К. // Ж. общей химии. 2001. Т. 71, Вып. 12. С. 2017-2030.
79. Нанушьян С.Р., Гольцев М.Ю. // Тез. докладов Всероссийской конф. «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение». М., 2000. С. Л32.
80. Соучек И., Андрианов К.А., Хананашвили Л.М., Мясина В.М. // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1975. Т. 222, N 1. С. 128-131.
81. Соучек И., Андрианов К.А., Хананашвили Л.М., Мясина В.М. // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1976. Т. 227, N 1. С. 98-100.
82. Андрианов К.А., Соучек И., Гетфлейш Й., Хананашвили Л.М. // Ж. общей химии. 1975. Т. 45, Вып. 10. С. 2215-2221.
83. Копылов В.М., Ковязина Т.Г., Буслаева Т.Н., Синицин Н.М., Киреев В.В., Горшков А.В. // Ж. общей химии. 1987. Т. 57, Вып. 5. С. 1117-1127.
84. А.В. Горшков, В.М. Копылов, Л.З. Хазен, А.А. Донцов // Каучук и резина. 1989. N 1. С. 25-29.
85. де Векки Д.А., Уваров В.М., Резников А.Н., Скворцов Н.К. // Известия АН. Сер. хим. 2008. N 2. С. 341-349.
86. де Векки Д.А., Слевак В.Н., Кучаев Е.А., Скворцов Н.К. // Ж. общей химии. 2005. Т. 75, Вып. 11. С. 1840-1845.
87. Lewis L.N. Ger. Offen. 3642058. 1987. 5 p. (CA. 1987. Vol. 107, N 22. 206008v).
88. Faltynek R.A. Pat. 4529553 USA. 1985. 9 p. (C.A. 1985. Vol. 103, N 20. 161668j).
89. Meuser R., Mignani G. Pat. 9403442 Fr. 1995. (РЖХим. 1997. 22Н102П).
90. Mignani G., Osborn J., Steffanut P. Pat. 9608302 Fr. 1998. (РЖХим. 2000. 19Н149П).
91. Fang Z., Yang H., Miao Q., Li R., Tong L. Pat. 1899694 Faming Zhuanli Shengqing Gongkai Shuomingshu CN. 6 p. (CA. 2007. Vol. 146. 191363).
92. де Векки Д.А., Кучаев Е.А., Афонин М.В., Симанова С.А. // Ж. общей химии. 2008. Т. 78, Вып. 4. С. 594-599.
93. Oxman J.D., Boardman L.D. Eur. Pat. Appl. 398701. 1990. 8 p. (C.A. 1991. Vol. 114, N 16. 144294u).
94. Boardman L.D., Oxman J.D. Pat. 4916169 USA. 1990. (РЖХим. 1991. 4С620П).
95. Coenjarts C.A., Ober C.K. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16, N 26. P. 5556-5558.
96. Faltynek R.A. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20, N 5. P. 1357-1362.
97. де Векки Д.А., Скворцов Н.К. // Ж. общей химии. 2004. Т. 74, Вып. 2. С. 224-233.
98. де Векки Д.А., Скворцов Н.К. // Ж. общей химии. 2006. Т. 76, Вып. 1. С. 119-124.
99. Mistele C.D. Pat. 53059 US. 2004. 9 p. (CA. 2004. Vol. 140, N 16. 255096n).