

К. И. КОБРАКОВ, Т. И. ЧЕРНЫШЕВА, Л. И. КАРТАШЕВА,
член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ КРЕМНИЙГИДРИДОВ НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Катализаторы гидросилилирования на основе платины, обладая рядом ценных преимуществ перед другими типами инициаторов (перекиси, у.-ф. свет, γ -облучение, амины, карбонилы и галогениды металлов и т. д.), вызывают некоторые побочные явления при реакциях гидросилилирования (¹). Среди этих побочных реакций, снижающих выход целевых продуктов, обращают на себя внимание реакции изомеризации непредельных соединений (⁷⁻¹⁶), вследствие которых иногда вообще невозможно получить продукт присоединения к исходному олефину. Наряду с этим обнаружено, что платиновые катализаторы могут вызывать обмен радикалов у кремнийгидридов (²⁻⁶). Описаны примеры арилгидридного (^{2, 4}), алкилгидридного (³), винилгидридного (⁴), хлоралкильного (⁵) обменов.

Изучая присоединение некоторых кремнийгидридов к ненасыщенным соединениям, мы обнаружили в продуктах реакции вещества, появление которых можно объяснить присоединением к непредельному соединению не исходного кремнийгидрида, а продуктов его диспропорционирования. В связи с этим было изучено поведение органокремнийгидридов в присутствии платиновых катализаторов. В задачу исследования входило выяснение возможности протекания реакции диспропорционирования в сравнительно мягких условиях и оценка роли этой реакции как причины снижения выходов целевых продуктов. Такая постановка вопроса определила методику проведения экспериментов. Количество катализатора (0,1 M раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте) не превышало обычно используемого для реакций гидросилилирования и составляло $1 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 моль сплава.

Оказалось, что уже при непродолжительном кипячении (15 мин.) с катализатором этилхлорсилан (т. кип. $42^\circ/749$ мм рт. ст.) диспропорционирует с образованием в качестве продукта реакции этилдихлорсилана, количество которого при продолжении нагревания увеличивается. Одновременно в ловушке (охлаждаемой смесью сухой лед — ацетон) улавливается продукт, охарактеризованный газо-жидкостной хроматографией как этилсилан. Очевидно, под влиянием H_2PtCl_6 в этих условиях этилхлорсилан реагирует по схеме:



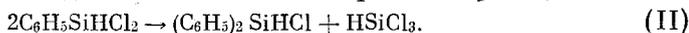
Такой ход реакции был подтвержден следующим экспериментом. Этилхлорсилан нагревался с катализатором в запаянной ампуле в течение 40 час. при 50° . По окончании реакции газо-жидкостная хроматография показывает наличие в смеси $C_2H_5SiH_2Cl$, $C_2H_5SiHCl_2$, $C_2H_5SiH_3$. После разгонки $C_2H_5SiHCl_2$ охарактеризован также химическими анализами. Выход его составил 38% (на исходный $C_2H_5Si_2Cl$). Нагревание 36 час. при 50° в запаянной ампуле в отсутствие катализатора не приводит ни к каким изменениям $C_2H_5SiH_2Cl$.

Таким образом, описанная реакция является первым примером водород-галогенного обмена у кремния под действием H_2PtCl_6 . Однако подобная реакция не наблюдается для алкилдихлорсиланов. Ни CH_3SiHCl_2 (т. кип. $41^\circ/748$ мм рт. ст.), ни $C_2H_5SiHCl_2$ (т. кип. $75^\circ/767$ мм рт. ст.) не диспропорционируют при кипячении с H_2PtCl_6 в течение 10 час.

Описанные ниже реакции проводились под аргоном в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, холодильником, термометром; выход из холодильника был соединен с ловушкой, охлаждаемой смесью сухой лед — ацетон. Кремнийгидрид перемешивался при комнатной температуре с H_2PtCl_6 в течение 0,5—1 часа. Затем температура постепенно поднималась до 50, 70, 100, 150, 200°. В начале каждого температурного интервала отбиралась проба, анализируемая газо-жидкостной хроматографией. Реакция продолжалась в среднем 3—4 часа и заканчивалась 2-часовым нагревом при 150—200°. Все выделенные продукты идентифицировались газо-жидкостной хроматографией, химическими анализами, и.к. спектрами.

Было установлено, что фенилхлорсилан диспропорционирует под действием H_2PtCl_6 при комнатной температуре; появление продуктов реакции наблюдается уже через час. Причем в данном случае наряду с водородгалогидным обменом происходит также диспропорционирование фенильных радикалов. Реакция протекает довольно интенсивно и при 150° в реакционной смеси присутствуют $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ в соотношении 1 : 8 : 12 : 11 : 13. После 2-часового нагревания при 150° $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ не фиксировался в продуктах реакции. Фракционированием выделены $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ (19,5%), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ (46,0%), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ (18,2%), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ (15,0%). Кубового остатка практически не было.

Фенилдихлорсилан (в отличие от алкилдихлорсиланов) также вступает в реакцию диспропорционирования в изученных условиях. Для этого кремнийгидрида появление продуктов диспропорционирования фиксировалось при 50°; при 100° довольно интенсивно протекает реакция:



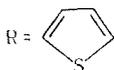
По окончании опыта дифенилхлорсилан выделен из реакционной смеси с выходом 26%. Одновременно наблюдается образование очень небольшого количества $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$.

По той же схеме (II), что и фенилдихлорсилан, но с большей интенсивностью диспропорционирует тиенилдихлорсилан. При температуре 70° реакция идет с заметной скоростью с образованием $(\text{R}_2)\text{SiHCl}$ * и HSiCl_3 . Наблюдается также появление в незначительном количестве продукта, более высококипящего, чем $(\text{R})_2\text{SiHCl}$; это вещество не было охарактеризовано, но можно предположить, что оно является дитиенилдихлорсиланом. Выход $(\text{R})_2\text{SiHCl}$ составил 61% (на исходный кремнийгидрид).

Из приведенных результатов следует, что наиболее стабильными в условиях реакции являются соединения типа R_2SiHCl . В связи с этим было изучено диспропорционирование $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$. Действительно, оказалось, что для этого кремнийгидрида реакция начинается лишь при температуре ~ 200°. Потребовалось 5-часовое нагревание при 250°, чтобы добиться заметного уменьшения количества исходного $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$. Обработка реакционной смеси показала, что в таких жестких условиях реакция идет с образованием самых разнообразных продуктов. Были выделены и охарактеризованы: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, значительный кубовый остаток.

В план настоящего исследования не входило изучение влияния на реакцию соотношения катализатор : силан, все же предварительные опыты показали, что при изменении этого соотношения несколько меняется ход реакции. Было изучено диспропорционирование $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ при соотношении катализатор : силан = $5 \cdot 10^{-5}$ моль на 1 моль силана.

При этих условиях в случае $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$, как только смесь была нагрета



до 50°, отмечалось выделение самовоспламеняющихся газообразных продуктов. Горение на выходе из ловушки продолжалось в течение всего опыта и прекратилось после примерно часового нагревания при 150°. Хроматографический анализ показал, что реакция идет с образованием тех же продуктов, что и в описанном выше опыте, но со значительно большей скоростью. Через час после начала реакции при 70° количество исходного фенилхлорсилана в реакционной смеси было наименьшим среди всех компонентов. Одновременно в ходе реакции фиксировалось уменьшение количеств первоначально образующихся $(C_6H_5)_3SiH_2$ и $C_6H_5SiH_3$. После часового нагревания при 150° не только $C_6H_5SiH_3$, но и $(C_6H_5)_2SiH_2$ не обнаруживаются в продуктах реакции. Перегонкой выделены $C_6H_5SiH_2Cl$ (1,3%), $C_6H_5SiHCl_2$ (6,3%), $(C_6H_5)_2SiHCl$ (24,6%), $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (16,4%), кубовый остаток (51,4%). Результаты опыта (широкая гамма продуктов, часть из которых исчезает в ходе реакции, образование самовоспламеняющихся газов, вероятно, SiH_4 или H_3SiCl , большой кубовый остаток) свидетельствуют об очевидной сложности наблюдаемой реакции.

Реакция диспропорционирования $C_6H_5SiHCl_2$ при соотношении катализатор : силан = $5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль проходит по описанной выше схеме (II), но скорость ее возрастает. Уже при 100° соотношение $(C_6H_5)_2SiHCl$: $C_6H_5SiHCl_2$ составило 0,6 : 1, при повышении температуры до 150° это соотношение изменилось до 1,7 : 1. По окончании реакции получены: $HSiCl_3$ (18,0%), $C_6H_5SiHCl_2$ (18,5%), $(C_6H_5)_2SiHCl$ (42,0%), $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (2,5%), остаток (19,0%).

Таким образом, для $C_6H_5SiHCl_2$ под влиянием H_2PtCl_6 интенсивно протекает фенилгалоидный обмен, с другой стороны, наличие в продуктах реакции $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (хотя и в небольшом количестве) свидетельствует о возможности фенилгидридного или гидридгалоидного обмена.

В работе (2) описано диспропорционирование $(C_6H_5)_2SiH_2$. Учитывая разницу в условиях эксперимента, мы также изучили диспропорционирование этого кремнийгидрата. Дифенилсилан реагирует в наших условиях при температуре порядка 100° по уравнению:



При дальнейшем нагревании количество $(C_6H_5)_3SiH$ продолжает увеличиваться, в то же время количество $C_6H_5SiH_3$ не возрастает, а уменьшается. По окончании опыта выделены $(C_6H_5)_2SiH_2$ (73%), $(C_6H_5)_3SiH$ (26%). Кубовый остаток был незначителен.

Отсутствие в продуктах реакции $C_6H_5SiH_3$ побудило нас изучить поведение этого соединения в присутствии H_2PtCl_6 . Оказалось, что уже при 50° фенилсилан диспропорционирует, давая $(C_6H_5)_2SiH_2$. При 100—110° реакция идет очень бурно, на выходе из ловушки наблюдается пламя. Однако через 20—25 мин. горение прекращается, хотя $C_6H_5SiH_3$ присутствует в реакционной смеси еще в большом количестве. После добавления новой порции катализатора при 100° вновь наблюдалось горение и фиксировалось уменьшение количества $C_6H_5SiH_3$. Но примерно через 30 мин. реакция опять прекратилась. Фракционированием получены $C_6H_5SiH_3$ (52%), $(C_6H_5)_2SiH_2$ (28%), кубовый остаток (20%). Наличие сравнительно большого кубового остатка свидетельствует, что наряду с реакцией



идут и другие процессы.

Одновременно результаты опыта наводят на мысль, что реакцию диспропорционирования могут вызывать не все типы платиновых катализаторов. Возможно, что под действием сильного восстановителя — $C_6H_5SiH_3$ платина восстанавливается до формы (например, металлической платины), которая не катализирует данную реакцию (факт «деактивации» платиновых катализаторов в реакции гидросилилирования хорошо известен (4, 10)). Частично ответ на этот вопрос был получен при попытке провести реакцию диспропорционирования на Pt/C. После 12-часового кипя-

чения с Pt/C фенилхлорсилан остался неизменным. В то же время при использовании в качестве катализаторов K_2PtCl_6 и K_2PtCl_4 реакция диспропорционирования идет; в случае этих катализаторов она начинается для $C_6H_5SiH_2Cl$ с температуры порядка 120—130° (видимо, связано с гетерогенностью катализатора). В реакции образуются те же продукты и примерно в тех же количествах, что и при использовании H_2PtCl_6 .

Реакция диспропорционирования не наблюдалась для соединений, не содержащих связей Si—H. Ни $C_6H_5SiCl_3$, ни $(C_6H_5)_2SiCl_2$ не изменялись после 10-часового нагрева при 200° в присутствии H_2PtCl_6 . Не реагировал фенилтрихлорсилан и при добавлении свежей порции H_2PtCl_6 и небольшого количества диэтилсилана для восстановления катализатора. $C_6H_5SiCl_3$ не диспропорционирует также при кипячении (12 час.) с катализатором, содержащим Pt(II) — K_2PtCl_4 .

Таким образом, полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что под влиянием катализатора гидросилилирования — H_2PtCl_6 органокремнийгидриды способны вступать в реакцию диспропорционирования. Эта реакция идет довольно интенсивно при незначительных концентрациях катализатора и сравнительно низких температурах. Учитывая даже, что скорость гидросилилирования может быть выше скорости реакции диспропорционирования, при определенных условиях (порядок добавления реагентов, проведение реакции при высоких температурах, при избытке кремнийгидрида и т. п.) реакция диспропорционирования может служить причиной, снижающей выход целевых продуктов. При определенном соотношении силан — катализатор и подборе соответствующих условий, эта реакция может найти и препаративное применение.

В настоящее время можно считать, видимо, наиболее обоснованной точку зрения на механизм реакции гидросилилирования под влиянием H_2PtCl_6 как на процесс, протекающий во внутренней сфере комплексно связанной платины⁽¹⁷⁾. Кажется, есть достаточно оснований считать, что и реакция диспропорционирования кремнийгидридов на H_2PtCl_6 протекает по сходному механизму. По мнению авторов работы⁽⁴⁾, механизм диспропорционирования три-*n*-толилсилана включает разрыв связей Si—H- и Si-толил с удерживанием этих фрагментов в сфере комплекса платины. В результате «диссоциации» комплекса образуются продукты реакции. Такой механизм удовлетворяет и описанной нами реакции, причем, очевидно, что независимо от того происходит гидрид-галогидный, арил-галогидный или арил-гидридный обмен, роль Si—H-связи заключается не только в восстановлении Pt(IV) до Pt(II), но Si—H-связь принимает участие в формировании «активного» комплекса. Образование тех или иных продуктов реакции определяется, видимо, их термодинамикой.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Я. Лукович, М. Г. Воронков, Гидросилилирование, гидрогермилирование, гидростанилирование, Рига, 1964. ² H. G. Gilman, D. H. Miles, J. Org. Chem., **23**, 326 (1958). ³ D. R. Wagenberg, J. E. Nelson, J. Org. Chem., **30**, 2618 (1965). ⁴ C. G. Pitt, K. R. Skillern, J. Organomet. Chem., **7**, 525 (1967). ⁵ K. R. Beck, R. A. Benkesser, J. Organomet. Chem., **21**, P35 (1970). ⁶ J. E. Poist, C. S. Krainanzel, Chem. Commun., № 11, 607 (1968). ⁷ J. L. Speier, J. A. Webster, C. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc., **79**, 974 (1957). ⁸ J. C. Saam, J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4104 (1958); **83**, 1351 (1961). ⁹ T. G. Selin, R. West, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1863 (1962). ¹⁰ A. J. Chalk, J. F. Harrod, J. Am. Chem. Soc., **87**, 16 (1965). ¹¹ J. W. Ryan, J. L. Speier, J. Org. Chem., **86**, 895 (1964). ¹² M. C. Musolf, J. L. Speier, J. Org. Chem., **29**, 2519 (1964). ¹³ R. Benkesser, R. F. Cunico, J. Organomet. Chem., **6**, 441 (1966). ¹⁴ R. Benkesser, R. F. Cunico et al., J. Org. Chem., **32**, 2634 (1967). ¹⁵ R. Benkesser, S. Dunny et al., J. Am. Chem. Soc., **90**, 1871 (1968). ¹⁶ Т. М. Слета, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **39**, № 5, 1173 (1969). ¹⁷ Э. В. Белякова, М. Г. Померанцева, С. А. Голубцов, Кремнийорганические соединения. Тр. совещ. Н.-и. инст. технико-экономич. информ. по химии, М., в. 1, 19 (1966).