

547.245

Государственный научный центр РФ  
Акционерное Общество  
«Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт  
химии и технологии элементоорганических соединений»  
(ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»)

*На правах рукописи*

**Климова Наталия Владимировна**

**ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ХЛОРИДОВ ПЛАТИНЫ В  
СПИРТОВЫХ И ВИНИЛСИЛОКСАНОВЫХ РАСТВОРАХ. СИНТЕЗ  
ФЕНИЛ(МЕТИЛ)ОЛИГОСИЛОКСАНОВ.**

Специальность 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

**ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА**

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
начальник СПИ  
ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»  
Лебедев Анатолий Викторович

МОСКВА – 2023

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ....	13
1. Комплексы хлоридов платины и их использование в химии кремнийорганических соединений.....	13
1.1. Спиртовые растворы платинохлористоводородной кислоты. ....	13
1.1.1. Некоторые исторические данные.....	13
1.1.2. Природа связи платина-олефин.....	15
1.1.3. Катализатор Спайера. Изменение его состава при хранении. ....	19
1.1.4. Образование $\pi$ -комплексов $Pt^{II}$ .....	22
1.1.5. Термическая стабильность $\pi$ -комплексов $Pt^{II}$ .....	27
1.2. Олефиновые и винилсилоксановые растворы.....	27
1.2.1. Олефиновые комплексы $Pt^{II}$ .....	27
1.2.2. Олефиновые и винилсилоксановые комплексы $Pt^0$ .....	29
1.2.3. Коллоиды $Pt^0$ .....	39
1.3. Гидрохлорирование $CH_2=CHSi\equiv$ и $\beta$ -элиминирование $ClCH-CH_2Si\equiv$ групп..	41
2. Дегидроконденсация арил(алкил)гидридсиланов. ....	44
2.1. Реакции дегидроконденсации, катализируемые хлоридами платины (II) и (IV).....	46
2.2. Реакции дегидроконденсации, катализируемые трис(пентафторфенил)бораном. ....	53
3. Заключение из литературного обзора. ....	57
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	59
1. Процессы, протекающие в спиртовых растворах $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . ....	59

2. Процессы, протекающие в метил(винил)силоксановых растворах $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .....	69
3. Дегидроконденсация фенил(метил)гидридсиланов. ....	78
4. Ацидогидролитическая поликонденсация алкокси- силанов и силоксанов. ....	88
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ....	100
ВЫВОДЫ. ....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ. ....	140

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КСп	катализатор Спайера
КК	катализатор Карстеда
АГПК	ацидогидролитическая поликонденсация
ТМХС	триметилхлорсилан
ТМДВДС	тетраметилдивинилдисилоксан
МФДМОС	метилфенилдиметоксисилан
МО	молекулярная орбиталь
ММ	молекулярная масса
cod	(англ. cyclooctadiene) циклоокта-1,5-диен
FDMS	(англ. Field Desorption Mass Spectroscopy) десорбционная масс-спектрометрия полем
EXAFS	(англ. Extended X-ray Absorption Fine Structure) спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения
АЕМ	(англ. Analytical Electron Microscopy) аналитическая электронная микроскопия
HREM	(англ. High-Resolution Electron Microscopy) электронная микроскопия высокого разрешения
XANES	(англ. X-ray Absorption Near Edge Structure) спектроскопия краевой структуры рентгеновского поглощения
dba	(англ. dibenzylideneacetone) дибензилиденацетон
МФСС	олигометилфенилспироциклоксиланол
ТМС	тетраметилсилан
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ГЖХ	газожидкостная хроматография
ГХ-МС	газовая хроматография - масс-спектрометрия
ПМР	протонный магнитный резонанс
ИК	инфракрасная спектроскопия
М	дифенилметилсилоксановое звено $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]$
D	метилфенилсилоксановое звено $[\text{MePhSiO}]$
$\text{M}^{\text{OMe}}$	метилфенилметоксисилоксановое звено $[\text{MeO}(\text{Me})(\text{Ph})\text{SiO}_{0,5}]$

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Высокотехнологичные отрасли промышленности сегодня не могут обойтись без кремнийорганических жидкостей, каучуков, смол, герметиков и компаундов, образующих сшитые полимеры в результате присоединения к кратной связи непредельных соединений  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  группы (гидросилилирование). Важнейшим достоинством этого способа является то, что при полимеризации не выделяются газообразные и легколетучие продукты.

Одними из распространённых катализаторов гидросилилирования признаны катализаторы Спайера (КСп) и Карстеда (КК), получаемые из  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в спирте и спиртовом растворе винилсилоксана, соответственно. Изменение их составов при хранении приводит к снижению каталитической активности. На сегодняшний день возможность протекания некоторых предполагаемых исследователями процессов в системах КСп и КК вызывает определённые сомнения. Так, до сих пор не полностью раскрыта роль хлоридов платины разной валентности в этих системах. Вполне возможно их каталитическое воздействие не только на процессы гидросилилирования и дегидроконденсации, но и на стимулирование реакции обмена гидроксильной группы на атом хлора в спиртах, гидрохлорирование алкенов, элиминирование олефинов из промежуточных хлорэтилсиланов с образованием  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$  групп. Поэтому изучение и понимание механизмов трансформаций во времени КСп и КК весьма актуально для создания катализаторов с высокой избирательностью и селективностью.

В последние годы исследователи часто используют в качестве катализаторов гидросилилирования наноразмерные частицы платины ( $\text{Pt}^0$ ), стабилизированные различными материалами, такими как, полиакриловая кислота, полиакрилаты, полисорбаты. Эти материалы «загрязняют» продукты полимеризации, а также могут вызвать нежелательные побочные реакции. Поэтому подбор стабилизатора для такой платины, который бы не ухудшил, а лишь улучшил физико-механические свойства сшитых полимеров, также является актуальной задачей.

Применение алкоксисиланов в производстве силиконов позволяет сократить количество применяемого технологического оборудования, отказаться от применения хлорсиланов, губительно действующих на окружающую среду, многократно уменьшить количество и существенно снизить вредность образующихся отходов, что обуславливает актуальность разработки новых подходов к олигосилоксанам, содержащим концевые диметилфенил-, дифенилметил- и трифенилсилокси- группы.

Соответствующие алкоксисиланы могут выступать в качестве исходных мономеров с фенилметилдиалкокси-силанами и силоксанами в синтезах ди-, три- и олиго-фенил(метил)силоксанов, методом управляемой ацидогидролитической поликонденсации (АГПК). Этот метод интенсивно развивается в последнее время в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС». Предлагаемый подход к получению метил(фенил)силоксанов позволил бы полностью уйти от известных технологически сложных и многоотходных хлоридных технологий и повысить выход целевых продуктов, что обеспечит снижение их себестоимости и тем самым расширит области их применения.

Известно, что процесс получения алкоксисиланов дегидроконденсацией гидридсиланов спиртами катализируется хлоридами различных металлов, в том числе платины, которая при этом восстанавливается до  $Pt^0$ . В этой связи целесообразным представляется применение КСп и КК, частично потерявших свою активность в реакции гидросилилирования, в качестве катализатора дегидроконденсации диметилфенил-, дифенилметил- и трифенил-гидридсиланов спиртами, а для образующихся при этом частиц  $Pt^0$ , после их стабилизации, использование для полимеризации герметиков и компаундов.

Вполне возможно, что очень полезным, экологически чистым и практически легко осуществимым методом синтеза метилфенилсилоксанов проявит себя реакция дегидроконденсации гидридсиланов с алкокси- и гидрокси- силанами в присутствии каталитических количеств трис(пентафторфенил)борана с выделением углеводородов и водорода, соответственно. Это может привести к

ещё более значительному снижению себестоимости фенилметилсилоксановых жидкостей.

### **Цель работы.**

1. Осуществить синтез селективного платиносодержащего катализатора гидросилилирования, который активируется только под действием тепла, обеспечивая тем самым возможность введения его в систему на стадии подготовки композиции.

2. Найти способы применения частично дезактивированных КСп и КК.

3. Разработать малозатратный, технологически простой, удовлетворяющий требованиям «зелёной химии», способ получения ди-, три-, трис- и олиго-фенил(метил)силоксанов с использованием платиносодержащих и других элементоорганических катализаторов.

*Для достижения вышеуказанных целей были поставлены следующие задачи:*

- Изучить процессы, протекающие в системах: гексагидрат платинохлористоводородной кислоты в спирте, высшем алкене и винилсилоксане.

- Изучить возможность применения наноразмерных частиц платины, после их стабилизации триорганосилилсиликатами (QM-смола), в качестве катализатора гидросилилирования и изменение каталитической активности этой системы во времени.

- Апробировать различные платиновые катализаторы в реакции дегидроконденсации для превращения фенил(метил)гидридсиланов в алкоксисиланы под действием спирта.

- Исследовать состав ди-, три- и олиго-фенил(метил)силоксанов с концевыми алкокси-группами, полученных методом управляемой АГПК метилфенилдиалкоксисилана, с перспективой их использования для синтеза фенил(метил)силоксановых жидкостей.

- Апробировать трис(пентафторфенил)боран в качестве катализатора дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксид-силанами и -силоксанами.

- Провести исследования состава продуктов и механизмов реакций с применением современных широкоинформативных методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР и ИК, ГЖХ и ГХ-МС, анализ размера частиц и др.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Доказано, что в присутствии хлоридов платины  $Pt^{IV}$  и  $Pt^{II}$  под действием хлористого водорода, образующегося при восстановлении хлорида  $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II} \rightarrow Pt^0$  спиртом:

- октанол-2 полностью превращается в 2-хлороктан;
- октен-2 без остатка гидрохлорируется с образованием 2-хлороктана;
- винильные группы в тетраметилдивинилдисилоксане (ТМДВДС) гидрохлорируются до  $\beta$ -хлорэтильных групп, которые в свою очередь подвергаются  $\beta$ -элиминированию с образованием этилена и хлорсилильных групп;
- один из трёх метильных заместителей в триметилсилокси-группе отщепляется, что приводит к образованию диметилсилоксанового звена.

2. Установлено, что хлориды платины промотируют перестраивание силоксанового каркаса.

3. Впервые наноразмерные частицы платины стабилизированы триорганосилилсиликатами.

4. Показано экспериментально, что наибольшую каталитическую активность в реакции дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов метанолом проявляет хлорид платины  $Pt^{II}$ .

5. С применением метода ацидогидролитической поликонденсации смеси фенил(метил)метоксисиланов получен 1,1,3,5,5-пентафенил-1,3,5-триметилтрисилоксан  $[Ph_2MeSiO_{0,5}]_2[MePhSiO]$  (структура *MDM*) с выходом 50 %, что значительно выше, чем в методах синтеза разработанных ранее.



6. Достигнут наивысший результат по выходу соединения *MDM* (выше 90%) с использованием трис(пентафторфенил)борана в качестве катализатора дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксид-силанами.

### **Практическая значимость работы:**

В отличие от КСп и КК, использование стабилизированных триорганосилилсилкатами наноразмерных частиц платины для отверждения компаундов, содержащих винил- и гидрид-силильные группы, реакцией гидросилилирования, позволило избежать побочных реакций, таких как, дегидроконденсация гидридсилоксанов, гидрохлорирование винильных групп с образованием  $\beta$ -хлорэтильных групп и гидролитическая поликонденсация хлорсилоксанов, приводящих к выделению водорода, этилена и хлористого водорода, соответственно. Исключение побочных процессов позволило получить однокомпонентные композиционные материалы, отверждающиеся только при нагревании. Это очень удобно для потребителей, особенно тогда, когда применяются высоконаполненные материалы. Также в разработанном способе минимизировалась необходимость использования избытка гидридсодержащего полимера по отношению к винилсодержащему в составе композиций.

Применение метода дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов метанолом в присутствии хлоридов платины решило сразу две задачи: получение алкоксисиланов, которые далее легко вступали в реакцию гидролиза и конденсации в кислой среде, а наноразмерные частицы платины, после их стабилизации, использовались в качестве катализатора гидросилилирования.

Фенил(метил)алкоксисиланы оказались очень удобными в качестве регуляторов длины силоксановой цепи в синтезе ди- три- и трис-фенилметилсилоксанов. Ранее применявшаяся гидролитическая поликонденсация в присутствии сильных оснований и растворителя, позволяла получать целевые продукты с небольшим выходом. Основные области применения фенилметилсилоксановых жидкостей определены благодаря таким их качествам,

как высокая стойкость и низкая упругость паров при высоких температурах. Поэтому их используют в качестве, например, рабочих жидкостей паромасляных диффузионных насосов с целью создания глубокого вакуума (остаточное давление  $10^{-10} \div 10^{-13}$  мм рт. ст.) в микроэлектронной промышленности.

4. Использование трис(пентафторфенил)борана в качестве катализатора в реакции дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксисиланами оказалось самым эффективным методом синтеза фенил(метил)силоксанов. Катализатор, в зависимости от порядка ввода реагентов, проявил очень высокую селективность в данном процессе, при этом не претерпевал никаких изменений и, после высаживания из продуктов реакции холодным гексаном, его можно использовать многократно.

**Личный вклад** автора заключается в участии в определении целей работы и постановке задач исследования, активном участии в обсуждении результатов диссертации, написании статей и тезисов докладов, выступлениях на конференциях. Автором лично проводились все лабораторные исследования, разрабатывались этапы экспериментов, проводилась отработка, освоение разработанных методик синтеза и обработка результатов современных методов анализа реакционных масс и продуктов.

**На защиту выносятся** следующие научные результаты и положения:

1 – Результаты изучения трансформаций хлоридов платины и спиртов на примере октанола-2, этанола и пропанола-2 в различных условиях.

2 – Результаты изучения трансформаций хлоридов платины и 1,1,3,3-тетрамethyl-1,3-дивинилдисилоксана в составе совместной каталитической системы в различных условиях.

3 – Результаты исследования катализируемой комплексами платины различной валентности реакции дегидроконденсации фенилсодержащих гидридсиланов с метанолом.

4 – Результаты изучения ацидогидролитической поликонденсации метилфенилдиметоксисилана (МФДМОС) и его смеси с фенилсодержащими метокси(органосиланами).

5 – Результаты исследования каталитической дегидроконденсации фенил(метил)гидридсиланов с фенил(метил)алкокси- и гидроксисиланами.

6 – Примеры применения новых платиновых катализаторов в реакции гидросилилирования винил- и гидридсилансодержащих компаундов.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации полностью изложены в 4 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, апробировались на 3 Всероссийских и 4 Международных конференциях, по итогам которых опубликованы тезисы 7 докладов, защищены 2 патентами на изобретения.

**Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов** обеспечиваются воспроизводимостью экспериментальных результатов на большом количестве лабораторных образцов, использованием комплекса современного исследовательского оборудования и методов анализа ГЖХ, ГХ-МС, спектроскопией ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ , ИК спектроскопией, совпадением полученных экспериментальных данных с ожидаемыми результатами физико-химических аналитических измерений.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, включая 9 таблиц, 26 рисунков. Она состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы (189 ссылок) и приложения.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный строению и применению в химии элементоорганических соединений комплексных хлоридов платины и дегидроконденсации арил(алкил)гидридсиланов.

Результаты собственных исследований по изучению трансформаций хлоридов платины в различных условиях и средах, а также по практическому применению полученных результатов и выводов из них обсуждаются во второй главе.

Глава третья описывает методические подробности экспериментов и разработанные технологии получения целевых продуктов.

Автор выражает благодарность коллегам по АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», принимавшим участие в этой работе: академику РАН, доктору химических наук П.А. Стороженко; научному руководителю, доктору химических наук А.В. Лебедеву; старшему научному сотруднику лаборатории 17, кандидату химических наук А.Г. Иванову за полезные консультации и неоценимое участие в написании диссертации; начальнику комплекса цеха 17, кандидату технических наук Б.Е. Кожевникову за поддержку в научной деятельности и помощь в обеспечении сырьём; начальнику лаборатории 16 С.Н. Нацюку за содействие в написании работы; начальнику лаборатории 61, кандидату химических наук А.А. Грачеву за предоставление метил(фенил)гидридсиланов; старшему научному сотруднику лаборатории 3 М.Г. Кузнецовой за измерение и интерпретацию спектров ЯМР; начальнику сектора хроматографии лаборатории 1, кандидату химических наук Т.И. Шулятьевой за оперативный анализ результатов экспериментов методом ГЖХ; ведущему научному сотруднику лаборатории 1, кандидату химических наук А.М. Филиппову за измерение и интерпретацию масс-спектров; старшему научному сотруднику лаборатории 1 О.А. Манохиной за анализ и измерение размера частиц.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

### 1. Комплексы хлоридов платины и их использование в химии кремнийорганических соединений.

#### 1.1. Спиртовые растворы платинохлористоводородной кислоты.

Спиртовые растворы гексагидрата  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  являются одними из широко используемых катализаторов в производстве кремнийорганических мономеров и полимеров для присоединения олефинов и имеющих кратные связи олигомеров, соответственно, к группам  $\equiv\text{SiH}$  (реакция гидросилилирования). В силу этого становится очевидной актуальность знаний о составе и трансформациях указанных многокомпонентных катализаторов во времени при различных условиях.

Ниже приводятся и обсуждаются литературные данные по получению и свойствам таких комплексов, образующихся в спиртовых растворах.

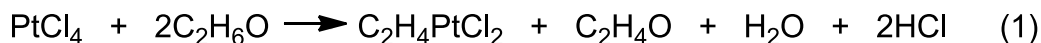
##### *1.1.1. Некоторые исторические данные.*

Появлению и последующему развитию химии  $\pi$ -комплексов переходных металлов с олефинами [1] изначально способствовали исследования датского химика К. Цейза [2]. В 1831 году, когда химики имели не чёткие представления о существовании органических соединений с кратными связями, он сообщил, что при обработке  $\text{PtCl}_4$  винным спиртом образуется нестойкое, легко воспламеняющееся при нагревании соединение, которое охарактеризовал общепринятым в то время образом: « $\text{PtCl}^2 + 2\text{H}^2\text{C}$ » или « $\text{PtCl} + (2\text{H}^2\text{C} + \text{Cl})$ »

Добавляя к раствору « $\text{PtCl} + (2\text{H}^2\text{C} + \text{Cl})$ » хлористый калий, Цейз получил кристаллическую соль. Состав соли он выразил в виде трёх равноценных формул: « $2\text{PtCl}^2 + 4\text{H}^2\text{C} + \text{KCl}^2$ »; « $2\text{PtCl} + 2(2\text{H}^2\text{C} + \text{Cl}) + \text{KCl}^2$ »; « $2(\text{PtCl} + 2\text{H}^2\text{C} + \text{Cl}) + \text{KCl}^2$ ».

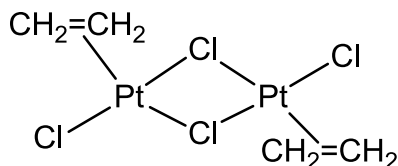
Возможность существования соединения, содержащего одновременно органическую молекулу и атом металла, позже была подтверждена и К. Бирнбаумом [3]. Добавлением хлористого калия и последующей отгонкой жидкой фазы он изучил составы продуктов, выделенных из солянокислых спиртовых растворов  $\text{PtCl}_4$ , находившихся в течение нескольких дней под давлением паров

этилена, пропилена или амилена. Приведя формулы полученных продуктов в виде «C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·PtCl<sub>2</sub>·KCl+H<sub>2</sub>O»; «C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>·PtCl<sub>2</sub>·KCl+H<sub>2</sub>O»; «C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>·PtCl<sub>2</sub>·KCl+H<sub>2</sub>O», соответственно, он обнаружил их сходство с веществом, полученным ранее в работе [2] и назвал их солями Цейзе, предложив уравнение окислительно-восстановительной реакции (1):

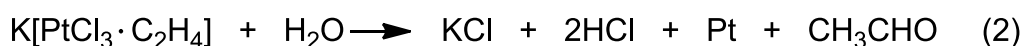


В дальнейшем исследования по синтезу  $\pi$ -комплексов платины с олефинами развивались в двух направлениях: олефин генерировали непосредственно в реакционной системе посредством дегидратации спирта, либо соединение с кратной связью вводилось в реакционную среду извне.

Сторонники Цейза [4, 5] обрабатывали безводные натриевые соли хлорида четырёхвалентной платины нормальными или разветвлёнными безводными спиртами. Так Д. С. Андерсон [4], обрабатывая Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> этанолом при температуре 50°C, получил оранжевые кристаллы бис-этиленплатинахлорида [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PtCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>:



Когда водный раствор K[PtCl<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] нагревали до 100°C в токе азота, то наблюдали быстрое и полное осаждение платины. Газы, выделяющиеся из реакционной массы, барботировали через насыщенный водный раствор диметилдигидрорезорцинола для осаждения производных ацетальдегида. На основании этих исследований Андерсоном было предложено уравнение гидролиза соли Цейзе (2):



Он же [6] впервые опубликовал качественную информацию об относительной устойчивости моноолефиновых комплексов Pt<sup>II</sup> в виде ряда убывающей способности моноолефинов к координации с Pt<sup>II</sup>: CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CH<sub>2</sub> > инден > циклогексен > (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> ≈ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)C=CH<sub>2</sub>.

Александр с коллегами [7] из гексагидрата платинохлористоводородной кислоты и водного раствора хлорида натрия, с последующим высушиванием при 105°C, получали безводный  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ , который растворяли в безводном этаноле и выдерживали при 50°C в течение трёх дней. Образующуюся золотисто-жёлтую смесь отделяли от хлорида натрия и получали фильтрат, содержащий кислоту Цейзе  $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3)$ .

### ***1.1.2. Природа связи платина-олефин.***

Теоретические представления о природе связи металл-олефин в  $\pi$ -комплексах переходных металлов первоначально сформировал Дьюар [8] и развили в дальнейшем Чатт с Дункансоном [9].

Согласно Дьюару, связь металла  $[\text{Ag}^I]$  с олефином в комплексах осуществляется комбинацией двух связей, противоположных по направлению: донорно-акцепторной связи с подачей  $\pi$ -электронов олефина на вакантную молекулярную орбиталь (МО) металла и дативной связи с подачей  $d$ -электронов металла на вакантную разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь олефина.

Взаимодействия между орбиталями металла и  $\pi$ -орбиталями этилена в обобщённой форме изобразили Чатт с Дункансоном, распространив концепцию Дьюара на связь  $\text{Pt}^{II}$  – этилен в соли Цейзе:  $2p_z$ -орбитали комбинируются, образуя  $\pi$ -связывающую и  $\pi^*$ -разрыхляющую МО этилена, МО металла при этом гибридизованы. Одна из гибридных МО металла перекрывается с заполненной связывающей МО этилена, образуя  $\sigma$ -компоненту связи (симметричную относительно оси  $z$ ), тогда как другая взаимодействует с вакантной разрыхляющей МО лиганда, образуя  $\pi$ -компоненту связи. Такую модель  $\pi$ -комплексной связи назвали моделью Дьюара – Чатта – Дункансона (Д.Ч.Д.).

Модель Д.Ч.Д. пригодна для описания любых  $\pi$ -комплексов моноолефинов с переходными металлами, однако, в разных комплексах соотношения  $\sigma$ - и  $\pi$ -компоненты связи различаются, поскольку вклад каждой из них определяется относительной энергией и перекрыванием образующих данную компоненту орбиталей.

Вклады обеих компонент связи зависят, в частности, от заряда металла, т.к. способность к обратной подаче электронов металла снижается с повышением степени его окисления [10] и от природы олефина ( $\pi$ -основные способствуют донорно-акцепторному, а  $\pi$ -кислотные – дативному взаимодействию) [11, 12].

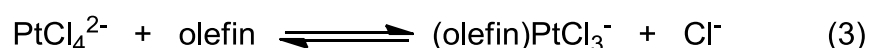
Авторы публикаций [13, 14] пришли к мнению, что в  $\pi$ -связи металл-олефин комплексов  $Pt^{II}$   $\sigma$ - и  $\pi$ -компоненты представлены приблизительно в равной степени.

С целью установления строения и геометрии  $\pi$ -комплексов  $Pt^{II}$  с моноолефинами проводился рентгеноструктурный анализ соли Цейзе и её бромистого аналога многими исследователями [15-21]. Выяснено, что эти комплексы имеют плоскую квадратную геометрию, причём, этиленовый лиганд располагается почти перпендикулярно ( $86^\circ$ ) к плоскости координации. Средняя точка связи C=C в соли Цейзе лежит на 0.15 Å ниже плоскости координации. Увеличение длины связи C=C (от 1.33 до 1.37 Å) показывает, что координация с металлом изменяет порядок связи этилена [22].

Квадратно-плоскостные комплексы могут иметь структуру двух типов: моноядерные (нейтральные, анионные и катионные) и мостиковые биядерные.

Димерное строение некоторых комплексов  $Pt^{II}$  подтверждено также данными рентгеноструктурного анализа [23, 24]. Согласно этим данным, биядерные комплексы тоже имеют приблизительно плоскую квадратную координацию металла, и связь между атомами металла осуществляется посредством галлоидных мостиков. Олефиновые лиганды располагаются в *транс*-положении друг к другу.

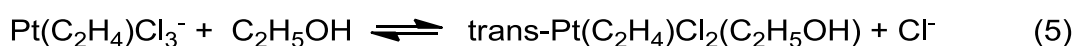
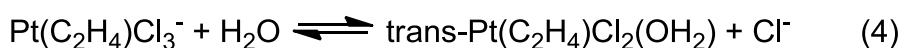
Моноолефиновые лиганды в квадратно-плоскостных комплексах обладают высоким «*транс*-эффектом», т.е. способствуют замещению лигандов, расположенных в *транс*-положении. Изучение кинетики обмена хлорид-иона в  $[PtCl_4]^{2-}$  на олефин [25] показало, что эта реакция (3) имеет первый порядок, как по олефину, так и по иону  $[PtCl_4]^{2-}$ .





Предполагаемый механизм, в основном, согласуется со схемой ассоциативного механизма, предложенного для лигандного обмена в квадратно-плоскостных комплексах [26, 27]. В разбавленном водном растворе  $K_2PtCl_4$  (около 1 мМ), что является одним из наиболее благоприятных случаев для сольватации, основная часть платины находится в виде дихлордиакваплатины(II) и только 5% платины существует в виде иона  $PtCl_4^{2-}$ .

С некоторыми нуклеофильными реагентами обмен *транс*-лигандов происходит настолько легко, что равновесие устанавливается во время смешения реагентов. При растворении соли Цейзе в воде (4) или спирте (5) быстро устанавливается равновесие [28], причём, как показало изучение изотопного обмена с  $^{36}Cl$ , обмениваются атомы хлора, занимающие *транс*-положение по отношению к этиленовому лиганду [29].



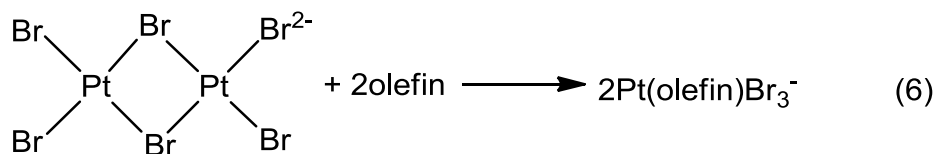
Возможный механизм обмена галоидов на ROH включает димерное переходное состояние [28].

Высокий *транс*-эффект олефинового лиганда способствует также разрыву *транс*-мостиковых связей. В водной среде или в этаноле димер  $[Pt(C_2H_4)Cl_2]_2$ , по данным УФ-спектров [29, 30], почти полностью переходит в мономер  $Pt(C_2H_4)Cl_2(ROH)$ . Впоследствии было показано, что и в других кислородсодержащих растворителях, таких как ацетон и ТГФ [30], димер распадается на координированные с растворителем мономеры. Диссоциация димера является следствием координирующей способности кислородсодержащего растворителя, выполняющего функции основания, и не связана с его диэлектрической постоянной.

Из моноядерных комплексов  $Pt^{II}$  наиболее устойчивы анионные комплексы, тогда как катионные соединения очень легко распадаются. Причину этого видят в том [31], что обратная подача электронов от металла к олефину значительно ниже в катионных комплексах, чем в нейтральных, и тем более в анионных, несмотря

на то, что  $\sigma$ -связывание усиливается. Эти данные иллюстрируют значимую важность вклада  $\pi$ -компоненты в устойчивость связи металл-олефин по сравнению с  $\sigma$ -компонентой.

$\pi$ -Комплексы могут образовываться и в результате расщепления галоидных мостиков в некоторых биядерных соединениях  $Pt^{II}$  под действием олефинов (6).



Данные кинетики, полученные при изучении взаимодействия иона  $[Pt_2Br_6]^{2-}$  с олефинами, согласуются со схемой механизма, по которому лимитирующей стадией является расщепление первого мостика с образованием одномостиковых частиц, которые затем с олефином быстро дают конечный продукт [32].

Оксид углерода очень легко вытесняет олефиновый лиганд из комплексов  $Pt^{II}$  [33]. При действии CO на димеры  $[Pt(\text{олефин})Cl_2]_2$  образовывались смешанные мономерные комплексы *цис*- и *транс*-  $[Pt(\text{олефин})(CO)Cl_2]$ , тогда как соль Цейзе образовала  $K^+[Pt(CO)Cl_3]$  [34]. Важно отметить, что эта реакция практически не обратима.

В ИК спектрах соли Цейзе значения частоты поглощения  $\nu_{Pt-Cl}$  связывают с ассиметричными и симметричными колебаниями  $Cl - Pt - Cl$  и  $C_2H_4 - Pt - Cl$ , которые проявляются при 339, 331 и 310  $cm^{-1}$  соответственно [35]. В димерных комплексах значения  $\nu_{Pt-Cl}$  терминальных атомов галогена составляют 364  $cm^{-1}$ , тогда как для мостиковых атомов она составляет значения 321 и 293  $cm^{-1}$  [36].

Важная информация, касающаяся не только природы металл-олефиновой связи, но и ряда стереохимических проблем и передачи электронных эффектов в комплексах, была получена с помощью спектров ЯМР [37-46]. При координации олефинов с  $Pt^{II}$  [39, 43] отметили небольшой высокопольный сдвиг (0.1-1 м.д.) олефиновых протонов и уменьшение  $J_{H-H}$ .

Также отмечено [37] некоторое ослабление передачи электронных эффектов через двойную связь олефинового лиганда при координации с  $Pt^{II}$ , что трактовали как результат уменьшения порядка связи.

### *1.1.3. Катализатор Спайера. Изменение его состава при хранении.*

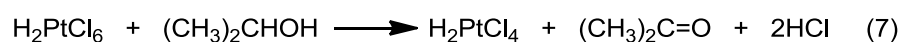
Значительный прогресс в исследовании  $\pi$ -комплексов платины последовал в ходе поиска активного катализатора для присоединения органических соединений с двойной или тройной связью к органогидридсиланам или силоксанам. В результате изучения реакции гидросилилирования при достаточно низких температурах было обнаружено [47], что платинохлористоводородная кислота проявляет чрезвычайную активность в данной реакции. Также высокую эффективность показали платиновая чернь, платина на угле и хлорплатинит калия  $K_2PtCl_4$ .

По результатам исследований Д. Спайер запатентовал [48] способ гидросилилирования органических соединений, имеющих кратные связи, с применением раствора  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  в изопропиловом спирте с молярной концентрацией  $1 \times 10^{-1}$  -  $1 \times 10^{-4}$ . Указанные растворы давали возможность дозировать малые количества катализатора ( $5 \times 10^{-5}$  ÷  $5 \times 10^{-8}$  моль Pt на 1 моль олефина) и это положило начало практическому использованию комплексов платины.

В изобретении [49] катализатор гидросилилирования  $H[PtCl_3 \cdot C_2H_4]$  синтезировали кипячением гексагидрата платинохлористоводородной кислоты в этиловом спирте, который впоследствии удаляли под вакуумом.

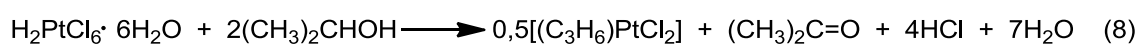
Х. Ф. Ламоро [50] запатентовал способ получения устойчивого к отравлению катализатора гидросилилирования. Такой катализатор получали выдерживанием  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  в октиловом спирте в течение 40 часов при нагревании, а затем под вакуумом быстро удаляли образующийся во время реакции хлористый водород и воду. Анализ продуктов реакции ИК спектроскопией показывал постоянный уровень эфирных связей, гидроксильных и карбонильных групп. Полученный продукт, предположительно, представлял собой комплекс  $PtCl_2$  с простым эфиром и альдегидом, производных от октилового спирта.

В ходе наблюдения за изменением состава  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в изопропиловом спирте (КСп) Воронковым М. Г. с коллегами было отмечено [51], что наблюдается образование ацетона,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ . Это указывало на частичное восстановление  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  до  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Со временем содержание  $\text{HCl}$  и ацетона возрастало, о чем свидетельствовало возрастание интегральной интенсивности полосы поглощения в ИК спектре в области  $1705 \text{ см}^{-1}$ . В дальнейшем восстановление  $\text{Pt}^{\text{II}}$  протекало ещё глубже до  $\text{Pt}^0$ . Авторы констатировали протекание следующей окислительно-восстановительной реакции (7):

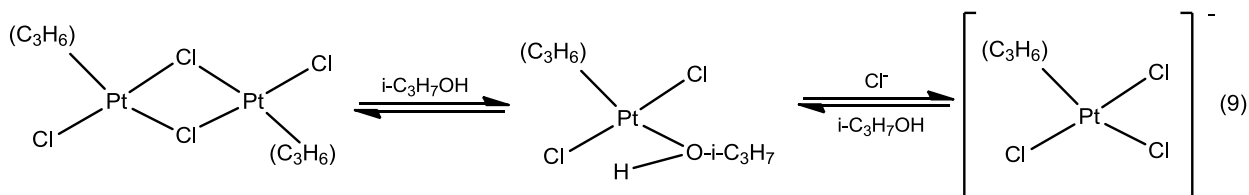


Чуть позже [52] спектрофотометрическими исследованиями КСп во времени было обнаружено появление полос поглощения, обусловленных образованием ионов  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , интенсивность которых возрастала. Отнесение полос произведено на основании сравнения спектров КСп и водного раствора  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  [53]. Изменение состава КСп наиболее активно протекало в течение первых 10 дней с момента приготовления. После указанного срока изменения в спектрах существенно замедлялись. Кроме того, в спектре долго хранившегося (1 год) катализатора проявилась дополнительная полоса, которую предположительно отнесли к полосе поглощения ацетона, координированного с одним из соединений платины.

В других исследованиях [54] из выдержанного КСп было выделено твёрдое вещество, которое, согласно спектру *ESCA* [55], указывало на то, что  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  в нём была восстановлена до  $\text{Pt}^{\text{II}}$  на 99%. Наряду с этим спектроскопией ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  было показано [56], что химический сдвиг у выдержанного длительное время КСп имел резонансы сигналов  $^{195}\text{Pt}$  ( $\delta = 2453$  м.д.), мало чем отличающиеся от сигналов стандартного образца димера пропиленплатины  $[(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{Pt}_2\text{Cl}_4]$  в том же растворителе (2455 м.д.) [57]. Дистиллят, полученный при удалении растворителя из КСп, содержал ацетон (полоса на ИК спектре при  $1715 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, констатировали, что в КСп протекала следующая реакция (8):



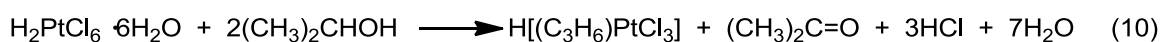
очень похожая на реакцию (1), приведённую Бирнбаумом. Дальнейшие исследования ИК спектроскопией раствора стандарта  $(C_3H_6)_2Pt_2Cl_4$  и КСп с добавлением малого количества тетраэтиламмоний хлорида, убедили авторов в том, что в КСп происходят следующие процессы (9):



К тому времени лёгкость гидролиза и сольволиза димера комплекса платины по уравнениям (4) и (5) была хорошо известна [58, 59].

Это объясняло, почему раствор стандартного димерного комплекса  $[(C_3H_6)PtCl_2]_2$  в изопропиловом спирте был не стабильным, и уже в течение суток наблюдалось осаждение платиновой черни.

По всей видимости, в составе КСп хлорид-ион, высвобождаемый в результате химического превращения по уравнению (10), стабилизирует анионный комплекс  $Pt^{II}$ :



Это утверждение согласуется с выводом, сделанным в работе [60], о том, что КСп содержит платиновый комплекс  $H[(C_3H_6)PtCl_3]$ , который в условиях гидросилилирования и является регенерируемым катализатором процесса.

Спектроскопией ЯМР на ядрах  $^{195}Pt$  в работе [61] изучены окислительно-восстановительные процессы, протекающие в растворе изопропанола  $PtCl_4$  и КСп во времени. Показано, что при хранении раствора  $PtCl_4$  в изопропиловом спирте  $Pt^{IV}$  количественно восстанавливалась до  $Pt^{II}$ , которая стабилизировалась в растворе в виде  $\pi$ -комплекса с пропиленом – продуктом дегидратации  $(CH_3)_2CHOH$ . Образование  $[PtCl_4]^{2-}$  объяснено смещением реакции (11) вправо вследствие удаления пропилена из реакционной массы:



В КСп в отличие от раствора  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  восстанавливалась до  $\text{Pt}^{\text{II}}$  с одновременным образованием как  $[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{PtCl}_3]^-$ , так и  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  комплексов. На основании этого было предположено, что различие в продуктах взаимодействия  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (КСп) и  $\text{PtCl}_4$  с  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  объясняется смещением равновесия (11) вправо, т.к. в ходе реакции (10) высвобождается в 3 раза больше  $\text{Cl}^-$  ионов по сравнению с реакцией (12):



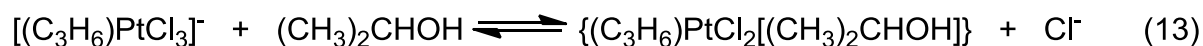
#### **1.1.4. Образование $\pi$ -комплексов $\text{Pt}^{\text{II}}$ .**

##### *Влияние хлорид-ионов.*

Известно [62-64], что константа образования комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  с олефинами является величиной того же порядка, что и с галоген-анионами. Добавление хлорид-ионов в КСп приводило практически к полному смещению равновесия (11) вправо. Наблюдаемая скорость восстановления  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в КСп, по сравнению с литературными данными, была ниже [51]. При этом скорость восстановления зависела от степени освещения КСп. Действительно, по истечении семисуточного хранения КСп в темноте наблюдался лишь слабый сигнал пропиленового  $\pi$ -комплекса  $\text{Pt}^{\text{II}}$  в отличие от КСп, хранившегося на свету, где степень восстановления  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  за это время достигала 85%.

Хлорид-ионы оказывали влияние не только на скорость восстановления  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , но и на состав продуктов. Увеличение концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  тормозило восстановление  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  и, по-видимому, препятствовало образованию промежуточного комплекса  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  с  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , в котором и происходило восстановление платины.

В спектрах ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  восстановленных растворов  $\text{PtCl}_4$  и КСп наблюдали химические сдвиги со значениями -2682 и -2685 м.д. соответственно. Положение резонансов сигналов в спектре зависело от смещения равновесия (13) в ту или иную сторону в зависимости от концентрации хлорид-ионов:

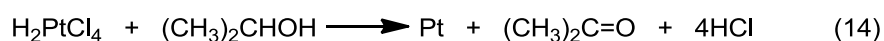


*Влияние ацетона.*

Также было изучено взаимодействие пропиленового  $\pi$ -комплекса  $Pt^{II}$  с ацетоном [61]. Ацетон может выступать в роли  $\pi$ -лиганда при его координации как по двойной связи  $C=O$  кетонной формы, так и по  $C=C$  связи енольной формы. Действительно, при добавлении ацетона к раствору пропиленового  $\pi$ -комплекса  $Pt^{II}$ , полученного при выдержке КСп ( $\delta = -2685$  м.д.), в спектре ЯМР  $^{195}Pt$  появлялся новый сигнал резонанса со значением  $\delta = -2671$  м.д. По предположению авторов это указывало на то, что молекулы ацетона вошли в состав пропиленового  $\pi$ -комплекса  $Pt^{II}$  вследствие установившегося равновесия, аналогично (13).

*Влияние платиновой черни.*

Авторы работы [65] показали, что введение платиновой черни в состав КСп значительно ускоряет восстановление  $H_2PtCl_6$  спиртом и влияет на состав его продуктов. Методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{195}Pt$  определено, что единственным соединением, образующимся при каталитическом восстановлении  $H_2PtCl_6$ , является  $H_2PtCl_4$  с  $\delta = -1600$  м.д. [62]. Также, платиновая чернь ускоряла восстановление последней до металла, т.е. протекали две последовательные реакции (7, 14):



Скорости реакций (7) и (14) зависимы как от количества платиновой черни, так и величины её удельной поверхности. Было установлено, что в декантированном от черни КСп с длительным сроком хранения появились пропиленовые  $\pi$ -комплексы  $Pt^{II}$ :  $[(C_3H_6)PtCl_{3-n}((CH_3)_2CHOH)_n]_z$  ( $n = 0-1$ ,  $z = 1-0$ ) с  $\delta = -2685$  м.д. Предположили, что эти комплексы образовывались вследствие медленной дегидратации  $(CH_3)_2CHOH$  в присутствии комплексов  $Pt^{II}$ .

Восстановление  $H_2PtCl_6$  этанолом также ускорялось в присутствии платиновой черни с образованием единственного соединения  $Pt^{II}$  -  $H_2PtCl_4$ .

О причине каталитического действия платиновой черни на восстановление  $H_2PtCl_6$  спиртами судили на основании данных по изучению механизма

каталитического окисления спиртов. Общепринято, что лимитирующей стадией этой реакции является отщепление  $\alpha$ -атома водорода молекулы спирта в виде гидрид-иона. Этот механизм прослеживали как при гомогенном окислении спиртов, катализируемом комплексами переходных металлов [66], так и при гетерогенном окислении на алюмоплатиновом, оксидномедном [67] и оксидноникелевом [68] катализаторах. В работе [65] промежуточное взаимодействие спирта с платиновой чернью, являющейся донором электронов, по мнению авторов, способствовало гидридному перемещению  $\alpha$ -атома водорода и вследствие этого восстановлению  $Pt^{IV}$ . Согласно данному механизму, электронодонорные заместители должны увеличивать скорость реакции [69]. Действительно, в присутствии черни восстановление  $H_2PtCl_6$  изопропиловым спиртом протекало быстрее, чем восстановление этанолом.

*Влияние строения спирта.*

Авторы статьи [70] пришли к заключению, что реакция спиртов с  $Na_2PtCl_4$  приводит к образованию комплексов олефин -  $Pt^{II}$  и ограничивается спиртами с прямой цепью. Все спирты с разветвлённой цепью, включая изопропанол, изобутанол, трет-бутанол или 3-метилбутан-1-ол не реагировали образованием  $\pi$ -комплексов, а приводили к осаждению металлической платины, что хорошо объясняется протекающей на первой стадии реакции координацией спирта с  $Pt^{II}$ .

Действительно, кинетическими исследованиями было установлено, что нормальные спирты - метанол, этанол и н-пропанол - давали значительное количество комплекса  $[(\text{спирт})PtCl_3]^-$ , в то время как трет-бутанол давал минимальное количество комплекса  $[(\text{спирт})PtCl_3]^-$ . То, что данная реакция обратима, подтверждали обработыванием тетрахлоуплатинита(II) натрия этанолом в разбавленной соляной кислоте: даже через четыре месяца не наблюдалось выделения металлической платины при комнатной температуре. Реакция между нормальными спиртами и солями  $Pt^{II}$  очень похожа на реакцию, приведённую ранее авторами работы [71], в которой было обнаружено, что раствор тетрахлоуплатинита(II) калия реагирует с 3-бутен-1-олом с



образованием бутадиена в результате дегидратации спирта. Реакция между тетрахлороплатинитом(II) натрия с *n*-спиртами [70] обеспечивает оптимальный путь синтеза комплексов концевых олефинов.

Метод получения анионного комплекса  $Pt^{II}$  и димера Цейзе детально описан в обзоре [72].

*Влияние солянокислой воды.*

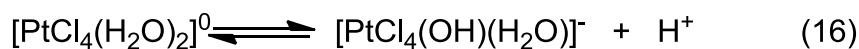
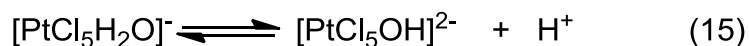
Как отмечалось выше [54], в составе КСп при хранении возможно появление 7 моль  $H_2O$  на 1 моль Pt: из них 6 моль высвобождается, а 1 моль образуется по реакциям (8) или (10). Поэтому, важно знать как действует вода в дальнейшем на комплекс  $Pt^{II}$ . Так, авторами публикации [73] отмечено, что в водных растворах комплексов  $[PtCl_6]^{4-}$  и  $[PtCl_4]^{2-}$  протекают реакции гидролиза и гидратации. Однако скорости гидролиза данных комплексов в одних и тех же условиях различны. Если константа скорости замещения одного иона  $Cl^-$  в комплексе  $[PtCl_4]^{2-}$  на  $OH^-$  при  $25^\circ C$  составила  $3,81 \times 10^{-5} c^{-1}$ , то замещение иона  $Cl^-$  на  $OH^-$  в комплексе  $[PtCl_6]^{4-}$  даже при  $40^\circ C$  шло очень медленно с много меньшим значением константы скорости реакции.

Если анион  $[PtCl_6]^{4-}$  в соляной кислоте с концентрацией более 3М не гидролизывался вовсе, то при понижении концентрации до 0,01М наблюдалось образование  $[Pt(OH)Cl_5]^{4-}$  и  $[Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$  [74].

Гидролиз наблюдался также и в водных растворах комплексных хлоридов  $Pt^{II}$ . В зависимости от концентрации хлорид-ионов, кислотности среды и температуры в водных растворах могут образоваться аква- и аквагидрохлоридные комплексы  $Pt^{II}$  состава  $[Pt(H_2O)_nCl_{4-n}]^{2-}$ ,  $[Pt(H_2O)_nCl_{4-n}]^{n-2}$  и  $[Pt(H_2O)_k(OH)_mCl_{4m-k}]^{k-2}$  [75].

При использовании комплексов  $[PtCl_6]^{4-}$  в качестве стандарта с  $\delta = 0$  при низких значениях *pH* ( $1 \div 1.35$ ) в спектре ЯМР  $^{195}Pt$  комплексу  $[PtCl_5H_2O]^-$  соответствовал сигнал 504 м.д., а комплексу  $[PtCl_4(H_2O)_2]^0$  – 1005 м.д. С увеличением значения *pH* происходил сдвиг в область больших значений. При *pH* = 10.9 наблюдались резонансы при 662, 1256 и 1270 м.д., которые отнесли к

комплексам  $[\text{PtCl}_5\text{OH}]^{2-}$  и  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$  (цис- и транс-изомеры) соответственно. Таким образом, с увеличением основности среды последовательно протекали реакции (15-17) депротонирования аквалигандов [74]:



Замещение одного лиганда  $\text{Cl}^-$  в  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  на  $\text{H}_2\text{O}$  приводило к смещению химического сдвига примерно на 500 м.д., а замещение на  $\text{OH}$  – на 660 м.д. Замещение второго  $\text{Cl}^-$  на  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}$  увеличивало значение  $\delta$  до 1000÷1280 м.д.

Похожая ситуация наблюдалась в спектрах ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  хлоридных комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . В спектре водного раствора  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  наблюдался сигнал резонанса с  $\delta = -1618$  м.д., в спектре комплекса  $[\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$   $\delta = -1150$  м.д., а для  $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  – два сигнала с  $\delta = -600$  и  $-800$  м.д. (соответственно для *транс*- и *цис*-изомера). Таким образом, при замещении одного лиганда  $\text{Cl}^-$  на  $\text{H}_2\text{O}$  также происходил сдвиг сигнала в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  в слабое поле, примерно, на 500 м.д. [57].

Наличие единственного сигнала при  $\delta = -1614$  м.д. в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  свежеприготовленного водного раствора  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$  с концентрацией  $C_{\text{Pt}} = 70,5$  мг/мл свидетельствовало о том [76], что в его составе присутствовал только комплекс на основе  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , т.к. спектр ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  комплексов  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  всегда характеризуется химическим сдвигом в области от  $-1628$  м.д. до  $-1614$  м.д. Однако, вследствие большей лабильности комплексов  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  по сравнению с хлоридными комплексами  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , в водных растворах  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  происходил гидролиз комплекса с образованием  $[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ . Процесс ускорился во времени и за счёт разбавления смеси. Так, при разбавлении исходного раствора  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$  с  $C_{\text{Pt}} = 70,5$  мг/мл до концентрации  $C_{\text{Pt}} = 6$  мг/мл в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  помимо сигнала  $-1614$  м.д. проявился дополнительный резонанс  $\delta = -1170$  м.д., обусловленный образованием  $[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ .

### **1.1.5. Термическая стабильность $\pi$ -комплексов $Pt^{II}$ .**

При термическом распаде комплексов этилена с  $Pt^{II}$  образуются различные галогенпроизводные [77]. Было обнаружено, что комплекс  $[PtCl_2(C_2H_4)]_2$  достаточно стабилен при температурах ниже  $130^\circ C$ , но быстро и необратимо разлагается при температурах выше  $160^\circ C$ . Газообразные продукты в опытах, проведённых при постоянном объёме и давлении, близком к атмосферному, содержали 40-50% этилена и смесь хлорированных продуктов  $CH_2=CHCl$ , 1,2- $C_2H_4Cl_2$ ,  $C_2H_5Cl$ , 1,1- $C_2H_4Cl_2$  и  $HCl$ , которые приведены в порядке убывания их концентраций. Остаток состоял из  $Pt^0$  и хлорида платины. В эксперименте, проведённом при низком давлении и  $180^\circ C$ , газообразный продукт содержал более 98% этилена, а остаток почти полностью состоял из хлорида платины. Эти эксперименты показали, что первичная реакция термического разложения приводит к образованию  $CH_2=CH_2$  и хлорида платины, а последующие реакции - к образованию  $Pt^0$  и хлорированных углеводородов.

## **1.2. Олефиновые и винилсилоксановые растворы.**

### **1.2.1. Олефиновые комплексы $Pt^{II}$ .**

Родоначальником данного направления исследований следует считать К. Бирнбаума, выделившего  $\pi$ -комплексы платины из солянокислых спиртовых растворов  $PtCl_4$ , находившихся в течение нескольких дней под давлением этилена, пропилена или амилена [3]. К. А. Хофманн и Дж. В. Нарбут обнаружили [78], что хлорид  $Pt^{IV}$  реагировал с дициклопентадиеном в водно-спиртовых растворах с образованием соляной кислоты и « $ClPt \cdot C_{10}H_{12} \cdot Cl$ ». Скорость реакции была наибольшей при использовании метилового спирта, с этиловым спиртом значительно снижалась, а с изопропанолом реакция не шла вообще.

М. С. Харасч и Т. А. Эшворд добавлением олефина (пинена, циклогексена или стильбена) к суспензии хлорида  $Pt^{IV}$  в смеси бензола и ледяной уксусной кислоты, получали олефиновые комплексы  $Pt^{II}$  [79].

В 1937 году И. И. Черняев и А. Д. Гельман [80] решили проверить утверждение Бирнбаума о том, что пропусканием этилена через раствор  $K_2PtCl_4$

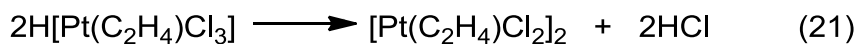
невозможно получить этиленовый комплекс платины. Они действовали на концентрированный водный раствор  $K_2PtCl_4$  этиленом под малым давлением на холоду и констатировали протекание реакции (18).



Добавлением аммиака в отфильтрованный раствор калиевой соли выделяли аммиачную соль Цейзе  $PtC_2H_4NH_3Cl_2$ , состав которой подтвердили элементным анализом. В нейтральной среде хлорплатинит калия восстанавливался, и платина выделялась в виде зеркала на стенках сосуда. Многочисленные опыты показали, что лучше всего вести реакцию в растворе, подкисленном соляной кислотой. На основании приведённых фактов авторы доказали, что непосредственное внедрение газообразного этилена в раствор хлорплатинита вполне осуществимо.

К. А. Дженсен получал олефиновый комплекс  $Pt^{II}$  с 1,5-гексадиеном в водном растворе  $K_2PtCl_4$  [81]. Высокий выход продукта достигался путём введения избытка 1,5-гексадиена на стадии осаждения. Для повышения устойчивости полученных комплексов автор применил описанную в работе [80] методику, а именно, добавил соляную кислоту в начале процесса. Этот же автор [82] показал возможность получения комплексов  $Pt^{II}$  с циклооктатетраеном ( $C_8H_8$ ) аналогичным способом.

Д. Чатт [83], усовершенствовав метод Черняева и Гельман, получал по уравнениям (19-21) соль и кислоту Цейзе, а также тетрахлор(диэтилен)диплатинит.



Трихлор(пропилен)платинит калия получали по той же методике, что и соединение этилена, за исключением того, что для абсорбции пропилена требовалось в два раза больше времени. Впоследствии Д. Чатт с коллегами [84] выдерживал смесь диенов и тетрагидрата хлорплатинита натрия в пропан-1-оле при комнатной температуре в течение 2 дней и получал комплексы  $Pt^{II}$  по

уравнению (22), для которых был установлен следующий порядок их устойчивости: циклоокта-1,5-диен  $\approx$  дициклопентадиен  $>$  дипентен  $>$  гекса-1,5-диен.



Устойчивость координации олефинов определяется  $\sigma$ -акцепторными и  $\pi$ -донорными свойствами металла. Если предположить, что  $\sigma$ -акцепторные свойства коррелируют со сродством к электрону ( $EA$ ), а  $\pi$ -донорные - с энергией перехода электрона на более высокий энергетический уровень (энергия возбуждения  $PE$ ), то можно использовать эти характеристики атомов и ионов переходных металлов для определения их способности к образованию комплексов с олефинами и другими донорно-акцепторными лигандами. Высокое сродство к электрону ( $EA$ ) металла должно приводить к увеличению вклада  $\sigma$ -компоненты металл-олефин в химическую связь, тогда как низкое значение энергии возбуждения ( $PE$ ) увеличивает вклад  $\pi$ -компоненты металл-олефин. Так, например,  $\text{Pt}^0$  является одновременно хорошим  $\sigma$ -акцептором (2,40 эВ) и хорошим  $\pi$ -донором (3,28 эВ), а  $\text{Pt}^{\text{II}}$  – только хорошим  $\pi$ -донором (3,39 эВ) и плохим  $\sigma$ -акцептором (19,42 эВ) [85]. Из этого можно констатировать, что  $\text{Pt}^0$  образует более прочную связь с олефином, чем  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . К такому же выводу пришли авторы работы [56] после изучения рентгеноэлектронных спектров комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^0$ .

Олефины, координируясь с  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , испытывают меньшие изменения структуры, чем в комплексах  $\text{Pt}^0$ , что чётко обнаруживается с помощью спектрального и рентгеноструктурного анализа. Например, в комплексах  $\text{Pt}^0$ , для которых характерна более сильная  $\pi$ -компонента связи металл-олефин, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается сильное высокопольное смещение сигналов резонансов ненасыщенной связи [1], что не характерно для  $\pi$ -комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  с олефинами.

### **1.2.2. Олефиновые и винилсилоксановые комплексы $\text{Pt}^0$ .**

Авторы работ [56, 85] продемонстрировали, что олефиновые комплексы  $\text{Pt}^0$  более стабильны, чем комплексы  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Это стало определяющим фактором для их практического применения в качестве катализаторов, используемых в реакции

гидросилилирования - присоединения связи Si-H к ненасыщенной связи олефинов.

В 1968 году Д. Виллинг [86] представил модифицированный катализатор гидросилилирования, который получали взаимодействием  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 100-120°C с одним из кремнийорганических соединений, содержащих винильную группу:  $[\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ ,  $\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SiO}]_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Vi}$  (здесь и далее  $\text{Vi} = \text{CH}=\text{CH}_2$ ) или  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Образовавшийся хлористый водород удаляли промыванием водой. Катализаторы, описанные в данном изобретении, демонстрировали превосходную совместимость с кремнийорганическими соединениями, поэтому в реакции гидросилилирования требовалось меньше дорогостоящей платины по сравнению с платинохлористоводородной кислотой или платинированным углеродом.

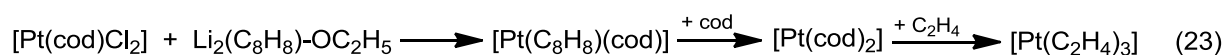
Вскоре Б. Карстед предложил способ получения платиновых комплексов с винилсодержащими силанами, силоксанами и циклосилоксанами и использование их в качестве катализаторов гидросилилирования [87]. Комплексы платина-силоксан получали смешиванием при температуре до 75°C  $(\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также смеси  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  и  $\text{K}_2\text{PtCl}_2$  с  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с одним из силанов  $\text{R}_a\text{R}'_b\text{SiX}_{4-a-b}$  или силоксанов  $\text{R}_c\text{R}'_d\text{SiO}_{(4-c-d)/2}$ , или циклосилоксанов  $[\text{RR}'\text{SiO}]_4$  (где R – насыщенный углеводородный радикал, R' – ненасыщенный углеводородный радикал, X – гидролизующийся радикал,  $a = 0 \div 2$ ;  $b = 1 \div 4$ ;  $c = 0 \div 2$ ;  $d = 0,0002 \div 3$ ;  $c+d = 1 \div 3$ ) в этаноле в присутствии бикарбоната натрия.

Он же зарегистрировал следующий патент [88], в котором констатировал, что радикалы R и R' в платиновом комплексе, не должны содержать атомы галогена во избежание ингибирования катализа, осуществляемого комплексом.

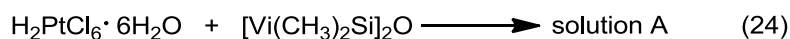
КК обладал устойчивостью и позволял предотвратить процессы сшивания олефинов при температуре реакции гидросилилирования.

Авторы публикации [89] показали возможность получить и «чисто олефиновые» комплексы  $\text{Pt}^0$ , аналогичные комплексам  $\text{Ni}^0$ . С этой целью они

проводили реакцию дихлор(циклоокта-1,5-диен)платины  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  с раствором дилитиевой соли циклооктатетраен-аниона  $\text{Li}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$  в диэтиловом эфире и избытке циклоокта-1,5-диена (здесь и далее обозначаемого *cod*) при температуре  $-30^\circ\text{C}$ . Получали бис(циклоокта-1,5-диен)платину  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  в виде белого кристаллического комплекса с хорошим выходом.  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  была стабильна на воздухе, что позволяло применять её для синтеза других олефиновых комплексов  $\text{Pt}^0$  по уравнению (23).



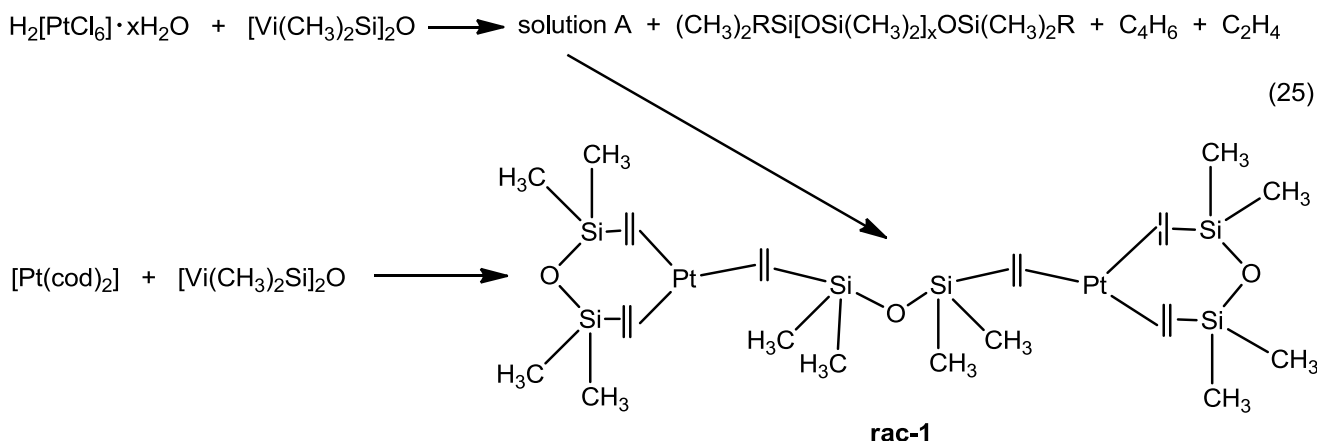
Последующее изучение КК [90] циклической вольтамперометрией и спектроскопией ЯМР на ядрах  $^{195}\text{Pt}$  показало, что полученный из платинохлористоводородной кислоты и сим-тетраметилдивинилдисилоксана по уравнению (24) раствор (обозначенный как «раствор А»), содержит  $\text{Pt}^0$ .



ГХ-МС исследование летучих веществ, выделенных из «раствора А» показало, что они имеют состав  $\text{Me}_2\text{RSiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_x\text{SiRMe}_2$  ( $x = 0 \div 14$ , но в основном  $x = 0$ ; R = в основном Vi, частично Et и следы  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

Исходя из приведённых выше данных, авторы предположили, что «раствор А» содержит преимущественно  $[\text{Pt}\{\eta\text{-Me}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x\text{SiMe}_2\text{Vi-}\eta\}_y]$  ( $x = 0 \div 14$ ;  $y = 2 \div 4$ , в основном  $x = 0$  и  $y = 2$ ).

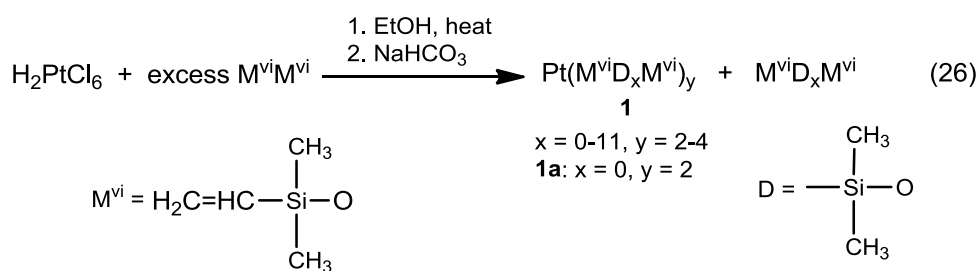
Позднее было опубликовано сообщение [91], в котором параллельной реакцией  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с  $(\text{Me}_2\text{ViSi})_2\text{O}$  по схеме (25) в диэтиловом эфире были получены бесцветные кристаллы комплекса *rac-1*, строение которого было установлено методом рентгеноструктурного анализа. В обеих реакциях были получены идентичные комплексы, содержащие  $\text{Pt}^0$ .



В кристаллическом состоянии комплекс **rac-1** был стабилен на воздухе, но в растворе наблюдалось медленное осаждение из него  $\text{Pt}^0$ . Побочные продукты, полученные по реакциям (24) [90] и (25) [91], были идентичны (согласно данным ГХ-МС) и включали олигосилоксаны –  $(\text{CH}_3)_2\text{RSiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_x\text{SiR}(\text{CH}_3)_2$  ( $x = 0 \div 8$ , чаще  $x = 0$ ), где  $\text{R} = \text{Vi}$ , иногда  $\text{R} = \text{Et}$ , редко  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Определение кристаллической структуры комплекса **rac-1** на дифрактометре *CAD-4* показало, что дивинилдисилоксановый лиганд присутствовал как в мостиковой, так и в хелатной форме (аналогично лиганду в  $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ ) [92].

Авторы статей [93, 94], проанализировав вышеприведённые данные, пришли к выводу, что в ходе подготовки КК протекает следующая реакция (26):



Они подробно изучили реакции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с 1,3-дивинилтетраметилдисилоксаном ( $M^{\text{vi}}M^{\text{vi}}$ ), 1,3,5,7-тетравинилтетраметилциклотетрасилоксаном ( $D_4^{\text{vi}}$ , здесь и далее  $D^{\text{vi}} = \text{MeViSiO}$ ) и дивинилдиметилсиланом  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . Особенностью реакции (26) является образование соединения с  $\text{Pt}^0$ . Авторы работы [95] предположили, что роль соды в образовании олефинового комплекса  $\text{Pt}^0$  возможно заключается в

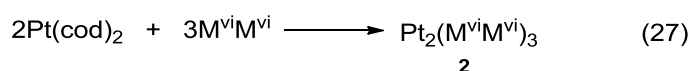


промежуточном генерировании предшественника, содержащего  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , например  $[\text{PtL}_2(\text{CO}_2)]$ .

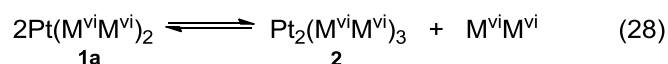
Из-за возможного участия этанола в восстановлении  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  согласно работам [2, 70] подавляющее большинство реакций проводили [93, 94] без этанола в присутствии избытка винилсилана, т.е. по уравнению (24).

Результаты анализов летучей фракции спектроскопией ЯМР и ГХ-МС указывали на отсутствие органических продуктов, образованных вследствие присоединения кислорода к олефину. Этот факт убедил авторов в том, что гидратированная вода в  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  не участвует в восстановлении платины.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  концентрата «раствора А» показал, что протоны скоординированных винильных групп с  $\text{Pt}^0$  демонстрируют сложный мультиплет со значением химических сдвигов  $\delta = 2,8 \div 4,2$  м.д., сдвинутый в более сильное поле по сравнению с протонами свободных винильных групп в силоксане. Анализ методом *FDMS* концентрата «раствора А» подтверждает образование продуктов **1** и **1a**, а также отсутствие димера **2**. Однако аналогичный анализ продукта, полученного по реакции (27), показал, что существует возможность образования комплекса **2** и в схеме (26).

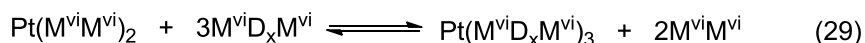


Более сложная природа спектра ЯМР  $^1\text{H}$  для концентрированного «раствора А» по сравнению со спектром продукта **2**, указывала на наличие в нём смеси разных соединений платины. Предположив, что они могли включать различные мостиковые дивинилолигосилоксановые лиганды, в «раствор А» добавляли дополнительное количество  $\text{M}^{\text{vi}}\text{D}_x\text{M}^{\text{vi}}$  олигомеров и в спектре ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  наблюдали только один сигнал при -6148 м.д. Это позволило утверждать [93], что «раствор А» представляет собой равновесное состояние между комплексами разного состава, такими как продукты **2** и **1a** по схеме (28).



В работе [94] авторы отметили, что анализ «раствора А» спектроскопией ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  показал наличие двух сигналов, которые, как предположил ранее Лапперт [91], были обусловлены наличием двух изомеров соединения **1**. Однако авторы [94] объяснили это присутствием соединений **1a** и **2**.

После добавления  $MD^{vi}M$  к «раствору А» методами ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  и  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрометрии  $FDMS$  подтвердили частичную замену лигандов  $M^{vi}M^{vi}$  на  $MD^{vi}M$  в комплексных соединениях  $\text{Pt}^0$  по схеме (29).



Анализируя данные спектроскопии  $EXAFS$ , авторы работы [96] пришли к выводу, что соединения платины в «растворе А» лучше всего рассматривать как смесь винилкоординированных силоксанов с  $\text{Pt}^0$ , подобных соединениям **1** и **2**.

Для определения состава газообразных продуктов реакции (26) авторы работы [93] осуществили взаимодействие между  $\text{D}_2\text{PtCl}_6$  и  $M^{vi}M^{vi}$ . Выделившиеся продукты сравнили с продуктами, полученными реакцией с  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , а также с  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ . Обнаружено, что основными летучими продуктами являлись этилен и бутadiен, а также небольшие количества дейтерированного этана, бутана, хлористого водорода и винилхлорида. Этот результат свидетельствует о том, что  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  была поставщиком атома водорода, необходимого для образования этилена из  $\text{CH}_2=\text{CHSi}$ - групп.

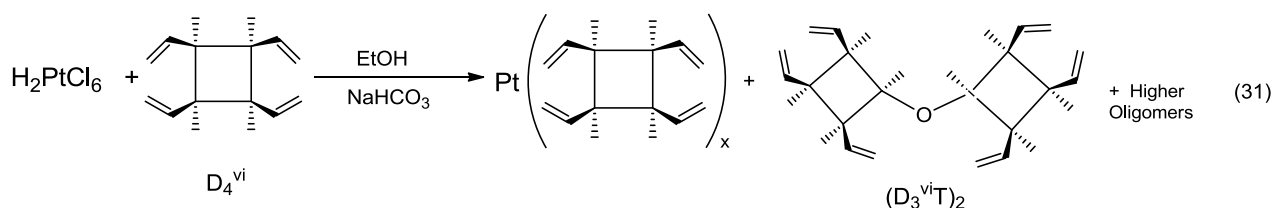
Изучение состава полисилоксановых продуктов реакции (26) методами ГХ и ГХ-МС показало, что он в основном содержит олигомеры  $M^{vi}D_xM^{vi}$  и некоторое количество  $M^{Et}D_xM^{vi}$  (здесь и далее  $M^{Et} = \text{Me}_2\text{EtSiO}$ ). Когда  $\text{D}_2\text{PtCl}_6$  использовался вместо  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , как описано выше, некоторое включение дейтерия было отмечено в наборе олигомеров  $M^{Et}D_xM^{vi}$ , но не в наборе  $M^{vi}D_xM^{vi}$ .

В дальнейшем эксперименты проводили в двух направлениях: в первом случае  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$  ( $MM$ , здесь и далее  $M = \text{Me}_3\text{SiO}$ ) был добавлен к  $M^{vi}M^{vi}$ , а во втором  $MM^{vi}$  использовался вместо  $M^{vi}M^{vi}$ . В обоих случаях олигомерная смесь продуктов была одинаковой. Результаты реакции (30) показывали типичное распределение продуктов реакции с  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , где каждое из

силоксановых звеньев может обмениваться друг с другом, напоминая хорошо известный [97] обмен силокси-звеньев, где хлориды платины выступали в качестве катализаторов как кислоты Льюиса.



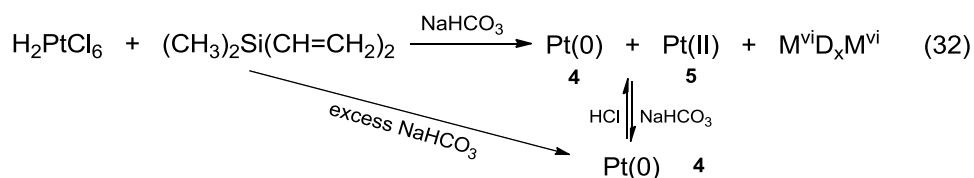
Другой распространённый лиганд платины, используемый в полисилоксановых матрицах, - это  $[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_4$ , известный как  $D_4^{\text{vi}}$ .  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  реагировала с  $D_4^{\text{vi}}$  по схеме (31) аналогично схеме (26) [93, 94].



В составе кремнийсодержащих продуктов присутствовали два типа продуктов: высшие циклы,  $D_x^{\text{vi}}$  ( $x = 4 \div 6$ ), и  $T$ -содержащие олигомеры, такие как  $(D_3^{\text{vi}}T)_2$ ,  $D_4^{\text{vi}}T\text{-TD}_3^{\text{vi}}$  и  $(D_4^{\text{vi}}T)_2$  (здесь и далее  $T = \text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ ). Таким образом, у  $D_4^{\text{vi}}$  одна группа  $D^{\text{vi}}$  превращалась в  $\text{SiOH}$  и реагировала с идентичной молекулой с выделением воды и  $(D_3^{\text{vi}}T)_2O$ .

Для выделения соединения  $\text{Pt}^{\text{II}}$  по реакции (32) в качестве восстановителя использовали  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . В этом случае наблюдали два продукта **4** и **5**, содержащих платину. Кремнийсодержащие продукты были подобны продуктам, наблюдаемым в реакции (26). В частности, не наблюдались  $D^{\text{vi}}$ -содержащие силоксаны [93, 94].

Когда использовали избыток  $\text{NaHCO}_3$ , то получали в основном комплексы **4** с выходом более 90% по реакции (32).



Даже при малых количествах используемой  $\text{NaHCO}_3$  образовывалось преимущественно соединение **4**, что подтвердили спектроскопией ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ . Химический сдвиг для комплексов **5** наблюдался при -3603 м.д., в то время как сигнал резонанса для соединения **4** наблюдался при значении  $\delta = -6152$  м.д.

Рентгеновская структура монокристалла комплекса **5** показала, что это двухъядерный комплекс с двумя мостиковыми атомами хлора и мостиковым лигандом  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . Кроме того, каждый атом платины содержит лиганд  $\eta^1:\eta^2 - (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ . Авторы предположили, что одна из винильных групп в  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  была протонирована до  $\sigma$ -связанной группы  $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ , тем самым образуя платина-алкильную связь как часть хелатирующего  $\sigma$ ,  $\pi$ -лиганда и Pt находилась в степени окисления +2.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **5** показал присутствие атомов углерода  $\text{CH}$  координированной винильной группы при 81,39 м.д. и резонанс  $\text{CH}_2$  при 70,30 м.д., сигналы силилэтил-резонансов наблюдались при 11,17 и 9,0 м.д. Ширина последнего пика позволяла утверждать, что это сигнал резонанса  $\text{CH}_2$ , связанного с платиной.

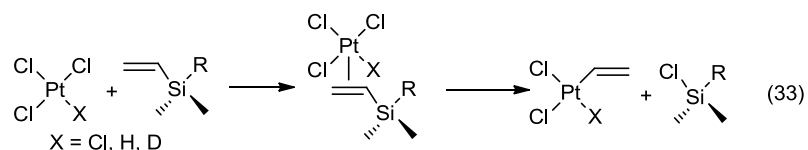
Изучение состава продуктов реакции (32) методом ГХ-МС показало, что образовывались продукты  $M^{vi}M^{vi}$  и олигомеры  $M^{vi}D_xM^{vi}$  ( $x > 0$ ).

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **4** проявлялся сигнал резонанса координированного винильного радикала почти с таким же резонансом, что и в соединении **1**, что соответствовало комплексу, содержащему  $\text{Pt}^0$ .

На основании того, что известные олефиновые соединения  $\text{Pt}^0$  являются трёх- или четырёхкоординационными, авторы с некоторой долей вероятности предположили, что соединение **4** представляет собой комплекс  $\text{Pt}^0$  типа  $\text{Pt}_2(M^{vi}M^{vi})_x((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_y$  ( $x$  и/или  $y = 2$ ).

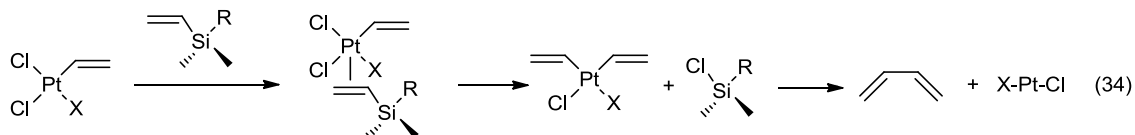
Рассматривая возможность трансформации платины в комплексе **5** в  $\text{Pt}^0$ , а также учитывая возможность гидролиза продукта **5** с образованием силанола и удалением этилена и  $\text{HCl}$ , авторы статьи [93] предположили, тем не менее, что комплекс  $\text{Pt}^{\text{II}}$  **5** не является промежуточным продуктом при образовании комплекса  $\text{Pt}^0$  **4** из  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . Быстрая конденсация силанолов могла бы привести к образованию связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Однако когда сухой  $\text{PtCl}_4$  реагировал с  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$  в безводных условиях, анализ спектра ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  показал только присутствие сигналов резонансов  $\text{Pt}^0$ , а сигналов резонанса  $\text{Pt}^{\text{II}}$  не

наблюдалось. Анализ кремнийсодержащих продуктов с помощью спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  показал, что в их составе основным продуктом был  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}$  и остатки непрореагировавшего  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ . ГХ-МС анализ подтвердил присутствие  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}$  и образование  $M^{vi}M^{vi}$ . Таким образом, как утверждали авторы,  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$  и  $\equiv\text{Pt}-\text{Cl}$  обменивались группами с образованием  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$  и  $\equiv\text{Pt}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$  по схеме (33), а комплекс **5** образовался в результате взаимодействия комплекса **4** с  $\text{HCl}$ , выделяющимся в результате гидролиза силлилхлоридов:



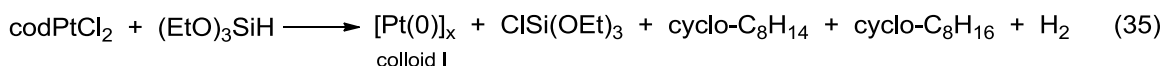
Существуют и другие публикации, доказывающие такое превращение, особенно в системе палладия [98, 99]. Фитч и его сотрудники отметили относительную нестабильность комплексов винилсилана с дихлор- $\text{Pt}^{\text{II}}$  по сравнению с комплексами  $\text{Pt}^0$  [100, 101].

Образование бутадиена и дальнейшее восстановление платины, по мнению авторов [93], происходит по схеме (34).



При использовании «раствора А» в качестве катализатора гидросилилирования образовывались коллоиды платины, которые были идентифицированы аналитически.

Были получены убедительные доказательства [102] участия коллоидов платины, полученных при использовании «раствора А», в качестве важных промежуточных продуктов в каталитическом цикле гидросилилирования. Например, если  $\text{codPtCl}_2$  реагировал с избытком  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , коллоид  $\text{Pt}^0$  образовывался примерно через 1 час с выделением  $\text{H}_2$  по схеме (35):



Коллоидный продукт, идентифицированный с помощью аналитической электронной микроскопии (АЕМ), был более активен, чем сам  $\text{codPtCl}_2$ . В реакции гидросилилирования, катализируемой  $\text{codPtCl}_2$ , наблюдался индукционный период, а при использовании коллоида **I** в качестве катализатора периода индукции не наблюдалось. Продолжительность индукционного периода соответствовала времени, необходимому для образования коллоида **I** из  $\text{codPtCl}_2$ . В этой статье также приводятся результаты, которые дополнительно подтверждают, что коллоиды  $\text{Pt}^0$  являются промежуточными продуктами реакции гидросилилирования.

В работе [103] были описаны синтез и структура коллоидов металлов платиновой группы, полученных из галогенидов металлов и алкоксисилана [например,  $\text{PtCl}_4 + \text{Me}_2(\text{EtO})\text{SiH}$ ]. АЕМ и HREM анализы этих коллоидов показали, что образовались нанокристаллиты платины диаметром 1-5 нм.

Комбинация анализов XANES и АЕМ-HREM показала, что коллоидная платина образуется в результате реакций КК с группой SiH либо непосредственно, либо в реакции гидросилилирования. Предполагается, что именно эта стадия восстановления является обычно известным периодом индукции в реакциях гидросилилирования.

Штейн и соавторы [104] провели анализ EXAFS в процессе гидросилилирования «*in situ*», который показал, что КК является одноядерным и содержит связи Pt-C и Pt-Si независимо от стехиометрии реагентов. Отсутствие винилсилана согласуется с мигрирующим внедрением олефина в связь Pt-H. Наблюдаемый кинетический изотопный эффект предполагает, что разрыв связи Si-H происходит до или во время этапа, определяющего скорость. Определяющую скорость стадию, скорее всего, представляет собой восстановительное отщепление, поскольку связи Pt-H не обнаруживаются с помощью спектроскопии ЯМР или ИК. Коллоиды платины наблюдали только как конечный продукт, который зависит от стехиометрии реагентов. При высокой концентрации олефинов образуется комплекс Pt(олефин). В условиях высокой концентрации

гидридсилана образуется многоядерный кластер Pt с силильными лигандами. И эти конечные продукты могут взаимно преобразовываться путём добавления дополнительных аликвот стехиометрически дефицитного реагента. Также авторами дано объяснение «кислородного» эффекта. В отсутствие кислорода гидросилилирование некоторых олефинов не происходит. Предположительно, кислород служит для разрушения многоядерных частиц платины, которые образуются при использовании плохо стабилизирующих олефинов.

Авторы [105] отмечают, что гидросилилирование на КК имеет ряд недостатков, таких как образование значительных количеств (от 20 до 40%) изомерных олефинов, восстановленного алкена и продуктов дегидроконденсации. И если эти примеси не удаляются на завершающих стадиях реакции, то они отрицательно влияют на качество или свойства конечных материалов. Кроме того, образование коллоидных частиц Pt в ходе реакции гидросилилирования часто приводит к нежелательным побочным реакциям и окрашиванию конечного продукта. Дивинилтетраметилсилоксановый лиганд в КК является слишком лабильным и быстро диссоциирует, что приводит к образованию коллоидных соединений Pt<sup>0</sup> и нежелательных побочных продуктов. Чтобы стабилизировать катализатор, авторы присоединили к платине фосфиновые лиганды, которые богаты электронами и образуют с ней более сильную связь. Полученные комплексы «Pt<sup>0</sup> – карбен» эффективно катализируют реакцию гидросилилирования с высокой селективностью, а также характеризуются устойчивостью к реакционноспособным функциональным группам, таким как свободные спирты, защищённые спирты, силиловые эфиры, кетоны, сложные эфиры и эпоксиды.

### ***1.2.3. Коллоиды Pt<sup>0</sup>.***

Более позднее исследование [106] показало, что наночастицы Pt<sup>0</sup> столь же эффективны, как и КК, и это означает, что образование коллоидов из гомогенных частиц во время реакций гидросилилирования не обязательно является их дезактивацией. Коллоидные суспензии монодисперсных наночастиц Pt<sup>0</sup>

диаметром 2 нм в полиметилгидросилоксане были успешно использованы для катализа гидросилилирования октена-1.

Было обнаружено, что коллоиды  $Pt^0$ , применяемые в тех же концентрациях, что и КК, столь же эффективны и селективны, и также показали только антимарковниковское присоединение SiH к связи C=C (как и большинство платиновых катализаторов). Доля изомеризации 1-октена в 2-октен, побочная реакция, очень распространённая при гидросилилировании, составляла от 10% до 12% для всех катализаторов. В первые минуты реакции КК или  $Pt(dba)_2$  ( $dba$  = дибензилиденацетон) более активны, чем наночастицы  $Pt^0$ , но все катализаторы склонны проявлять одинаковую активность на поздней стадии реакции. Следует отметить, что если коллоиды не были хорошо стабилизированы и начинали агломерироваться, их каталитическая активность снижалась.

КК полезный катализатор гидросилилирования в промышленности, но его нельзя использовать повторно. Поэтому последующие исследования были направлены на получение коллоидной платины на твёрдых носителях с возможностью удаления её из зоны реакции и повторным использованием.

Так, например, сообщается [107] о получении, свойствах, активности и использовании в качестве гетерогенного катализатора гидросилилирования типа КК, нанесённого на носитель из диоксида кремния. Винилсилоксановые группы были связаны с поверхностью кремнезёма путём взаимодействия с винилтриэтоксисиланом. Дальнейшая обработка этого материала водным раствором платинохлористоводородной кислоты привела к образованию гетерогенного карстедтоподобного катализатора. Такой тип катализатора обладает высокой каталитической активностью при комнатной температуре и атмосферном давлении, и его можно использовать повторно пять раз без заметной потери эффективности.

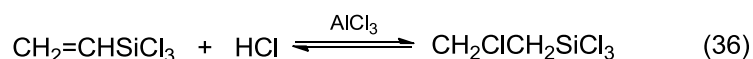
Крупным исследователям [108] удалось впервые доказать участие каталитической системы типа «коктейль» в реакции гидросилилирования алкинов и алкенов в присутствии платины на углеродном носителе. Катализаторы типа



«коктейль» — это динамические системы, в которых наблюдается равновесие между комплексами металлов, а также их наночастицами и кластерами. Для этой системы зачастую характерно взаимопревращение металлических центров в процессе каталитической реакции. Как правило, этот тип каталитической системы реализуется в случае катализаторов генерированных «*in situ*» или при использовании наночастиц как предшественников катализатора. В зависимости от используемых реагентов и условий каждый из активных центров может внести больший или меньший вклад в получение продукта каталитической реакции. Таким образом, при выполнении определённых условий, "коктейль" катализаторов можно рассматривать как самонастраивающуюся систему, которую, можно регулировать для конкретного набора реакций.

### 1.3. Гидрохлорирование $\text{CH}_2=\text{CHSi}\equiv$ и $\beta$ -элиминирование $\text{ClCH}-\text{CH}_2\text{Si}\equiv$ групп.

Для объяснения образования хлорсиланов при использовании КК на практике следует учитывать возможность гидрохлорирования непредельных связей кремнийсодержащих олефинов и последующий процесс  $\beta$ -элиминирования продуктов данной реакции. Присоединение хлористого водорода к винилтрихлорсилану впервые наблюдал Вагнер с коллегами [109] при взаимодействии с ним хлористого водорода в присутствии кислоты Льюиса — хлорида алюминия. В результате реакции был получен  $\beta$ -хлорэтилтрихлорсилан по уравнению (36):

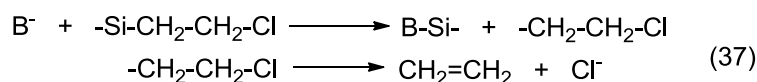


Вышеуказанная реакция обратима. Дегидрохлорирование  $\beta$ -хлорэтилтрихлорсилана в присутствии хлористого алюминия является удобным методом получения винилтрихлорсилана.

$\beta$ -Хлорэтильные группы в диэтилхлор-, диэтилфтор- и триэтил- $\beta$ -хлорэтилсиланах, как сообщили в статье [110], легко подвергаются  $\beta$ -элиминированию под действием температуры и, как нуклеофильных ( $\text{H}_2\text{O}$ ,

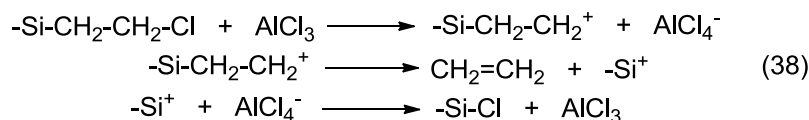
CH<sub>3</sub>MgBr, NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, NaOH+CH<sub>3</sub>OH, NaOH+H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH+H<sub>2</sub>O, NaOH+CH<sub>3</sub>OH+H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, KOH+CH<sub>3</sub>OH, KOAc+HOAc), так и электрофильных (AlCl<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub>OH) реагентов.

Установлено, что элиминирование β-хлорэтилалкил(хлор)силанов под действием нуклеофильных реагентов протекает по схеме (37):



Лимитирующей стадией процесса является первая стадия, а вторая стадия - очень быстрая.

Дегидрогалогенирование под действием электрофильных реагентов происходит по схемам (38):



На первой стадии хлорид алюминия, как известно, способствует ионизации связи C–Cl, приводящей к образованию бета-иона карбония. Второй этап включает передачу электрона кремнием электронодефицитному атому углерода. На третьей стадии образуется хлорсилан в результате соединения хлорид-иона с -Si<sup>+</sup> и регенерируется катализатор. Передача электрона от кремния к положительно заряженному β-углероду, по-видимому, представляет собой общий механизм, по которому может происходить разрыв углеродно-кремниевой связи в различных кремнийорганических структурах, способных давать бета-ион карбония.

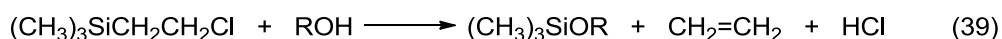
Et<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl при температуре 80°C довольно быстро и полностью β-элиминируется с образованием Et<sub>3</sub>SiCl и этилена.

Джарви [111] изучил реакцию гидрогалогенирования винильных, а также аллильных групп, связанных с атомом кремния, превращением в β-хлоралкильные и их последующее β-элиминирование.

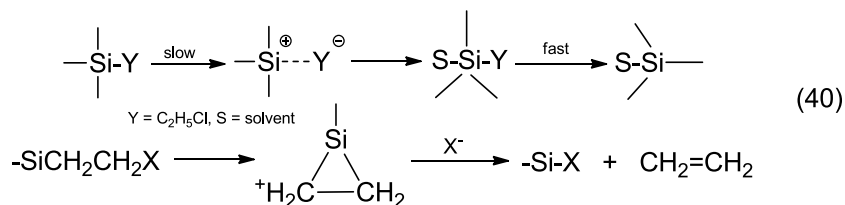
Механизм сольволиза изучен более тщательно, чем механизмы других процессов β-элиминирования. Электроотрицательные заместители снижают скорость сольволиза [112]: PhMe<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl реагирует быстрее, чем *m*-

$\text{CF}_3\text{PhMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  и он может быть получен из водных растворов при нагревании до  $110^\circ\text{C}$  в течение нескольких дней [113].

Кинетика сольволиза  $\beta$ -хлоралкилсиланов по схеме (39) была исследована Соммером и Боуманом [114]. Ими обнаружено, что реакция не катализируется основаниями. Скорости реакций в смесях этанол-вода различного состава коррелируются с помощью уравнения Грундвальда-Винштейна [115] ( $\log k/k_0 = mY$ ,  $m = 1.02$ ). Это указывает на то, что реакция имеет такой же ионный характер, как и сольволиз трет-бутилхлорида.



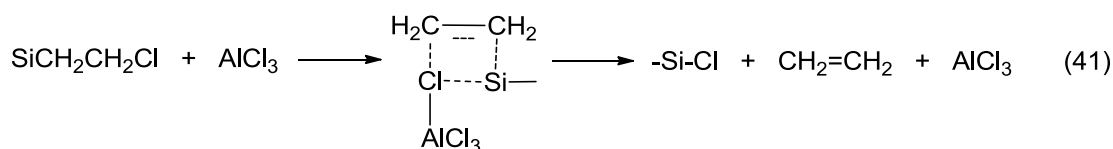
Чтобы учесть эти факты, Соммер предположил, что этапом, определяющим скорость, является разрыв связи углерод-галоген. Впоследствии Боуман [116] предложил свою точку зрения, а именно, что определяющим скорость сольволиза  $\beta$ -хлоралкилсилана является образование промежуточного соединения типа силциклопропена, а разрыв связи кремний-углерод происходит быстро по схеме (40).



Было показано [112], что  $\rho$ -фактор Хаммета для этой реакции равен 2.15, что указывает на высокий положительный заряд атома кремния в переходном состоянии и обеспечивает поддержку обоих постулируемых механизмов, но не делает различия между ними.

Проведённые Хоффманом исследования  $\beta$ -элиминирования  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  показали [117], что разрыв связи углерод-бром следует за разрывом связи углерод-водород.

Иборн, Ботт и Раштон [113] предложили следующий механизм сольволиза  $\beta$ -хлорэтилтриметилсилана по схеме (41).



Считалось, что мономолекулярный сольволиз  $\beta$ -галогеноалкилсиланов связан с их термическим разложением [118] и тенденцией к внутримолекулярному переносу галогена от углерода к кремнию. При условии, что в переходном состоянии было достаточное разделение зарядов, этот механизм согласовывался бы с результатами Соммера и Боумана.

## 2. Дегидроконденсация арил(алкил)гидридсиланов.

Большой теоретический и практический интерес к кремнийорганическим соединениям со связью Si-H обусловлен их высокой и специфической реакционной способностью по сравнению с C-H связью в углеводородах. Наличие вакантных  $3d$ -орбиталей и в 1,5 раза больший атомный радиус кремния, чем у углерода, обеспечивают ему более лёгкую поляризуемость электронной оболочки. Поэтому, как и другие связи кремния (за исключением Si-C), связь Si-H сильно отличается от связи C-H [119]. Многие реакции замещения атома H у кремния не имеют аналогов в органической химии, поскольку связь Si-H обычно (но не всегда) поляризована в другом направлении, чем связь C-H, так как кремний обладает меньшим (0,60 эВ), а углерод большим (1,37 эВ) сродством к электрону, чем водород (0,76 эВ). Поэтому водород связи Si-H способен отщепляться в виде гидрид-иона и связь Si-H следует сравнивать не со связью C-H, а с аналогично поляризованной связью C-Hal.

Систематизация и рассмотрение характера изменения значений  $\nu_{\text{Si-H}}$  для соединений типа  $\text{R}_{3-n}\text{X}_n\text{SiH}$  в зависимости от числа  $n$  показали [120], что вклад суммарного электронного эффекта таких заместителей, как  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ , Cl, Br,  $\text{HC}\equiv\text{C}$ , в частоту валентных колебаний связи Si-H является величиной аддитивной, не зависящей от числа способных к  $p_\pi$ - $d_\pi$ -взаимодействию групп у атома Si, величины их  $I$ -эффекта, а также гиперконъюгационного взаимодействия.

Таким образом, спектроскопические [121] и диэлькометрические [122] исследования производных силана типа  $R^1R^2R^3SiH$  убедительно свидетельствуют, что полярность связи Si-H в них существенно зависит от природы остальных заместителей у атома Si.

Дипольный момент многоатомной молекулы можно представить в виде суммы векторов отдельных химических связей [123]. Значение дипольного момента связи Si-H обычно принимается равным  $1D$ , а Si-C –  $0,6D$  [123, 124]. В обоих случаях положительный конец диполя направлен к кремнию. В то же время многочисленные химические и физические данные указывают [120, 121, 125], что полярность связи Si-H в соединениях типа  $(R_i)_3SiH$  существенно зависит от природы заместителей  $R_i$ . Это даёт основание полагать, что величина дипольного момента связи Si-H многих конкретных соединений должна отклоняться от принятого стандартного значения  $1D$ .

В работе [126] был определён интервал значений дипольного момента ( $\mu$ ) связи Si-H в ряду трёхзамещённых силанов по интенсивностям их ИК полос поглощения при решении обратной электрооптической задачи [123, 127]. Атом водорода, связанный с атомом кремния, всегда имеет эффективный отрицательный заряд. Величины  $\mu_{\text{эксп}}$  и  $q_{\text{эксп}}$  определяются действием двух электронных эффектов заместителей: 1)  $I$ -эффектом (эти составляющие дипольного момента и заряда  $\mu_{\text{инд}}$  и  $q_{\text{инд}}$ ); 2) эффектом  $d_{\pi-p_{\pi}}$  - взаимодействия и другими эффектами сопряжения ( $\Delta\mu$  и  $\Delta q$ ). Увеличение  $I$ -эффекта заместителей  $R_i$  приводит к систематическому уменьшению  $\mu_{\text{инд}}$  и  $q_{\text{инд}}$ . В ряду  $(CH_3)_2C_6H_5SiH$ ,  $(C_6H_5)_2CH_3SiH$ ,  $(C_6H_5)_3SiH$  эффективный отрицательный заряд  $q$  на атоме водорода имеет следующие значения: -0,19, -0,17 и -0,16 соответственно.

Из вышесказанного следует ожидать, что в ряду  $(CH_3)_2C_6H_5SiH$  -  $(C_6H_5)_2CH_3SiH$  -  $(C_6H_5)_3SiH$ , где эффективный отрицательный заряд на атоме водорода связи Si-H последовательно уменьшается, восстановительная способность  $(C_6H_5)_3SiH$  должна быть наименьшей, а  $(CH_3)_2C_6H_5SiH$  должен обладать наибольшей скоростью дегидроконденсации спиртами в этом ряду. Но

скорости реакции не должны сильно различаться, так как значения эффективных отрицательных зарядов на атоме водорода в этих силанах достаточно близки.

Гидридный характер атома водорода в соединениях  $R^1R^2R^3SiH$  позволяет использовать их в качестве восстанавливающих и даже гидрирующих агентов [128-131]. Восстановительная способность возрастает с увеличением эффективного отрицательного заряда на атоме водорода связи Si-H.

Все эти исследования выявили ряд специфических особенностей связи Si-H, определяющих её реакционную способность. В частности, установлено влияние природы окружающих атом Si заместителей на её характер, а следовательно, и склонность к реакциям гетеро- и гомолитического расщепления H.

### ***2.1. Реакции дегидроконденсации, катализируемые хлоридами платины (II) и (IV).***

В обзорной статье [132] сообщают о большом разнообразии катализаторов, которые стимулируют реакцию замещения водорода в гидридсиланах на алкокси группу под действием спиртов на гидридсиланы, т.е. реакцию дегидроконденсации. Таковыми являются гидроокиси и алкоголяты щелочных металлов, органические основания, хлористый водород, катиониты, металлы групп IB и VIII, соли металлов и тетраалкиламмония, комплексные соединения металлов (Co, Fe, Ru, Rh, Pd, Ir и Pt).

Производные кремния со связью Si-H также легко вступают в реакцию дегидроконденсации с фенолами, тиолами и др. Чаще всего реакция дегидроконденсации, как и реакция гидросилилирования, катализируется соединениями переходных металлов и нуклеофилами [133].

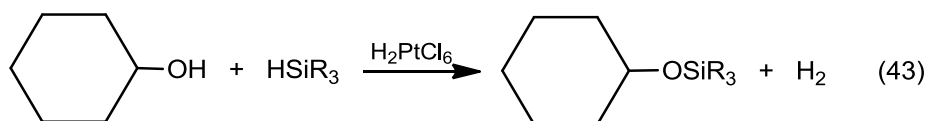
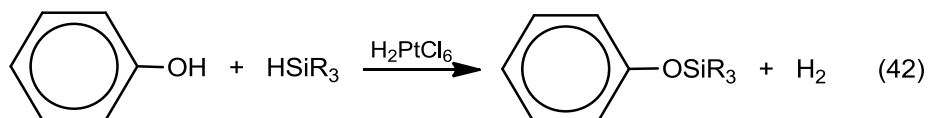
Показано [134], что одним из катализаторов, обладающим наибольшей каталитической активностью в реакции алкоксилирования триалкил(арил)силанов циклогексанолам является платинохлористоводородная кислота. Если взаимодействие триэтилсилана с циклогексанолам в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  в изо- $C_3H_7OH$  приводит к образованию триэтилсилоксициклогексана с выходом 82% при температуре  $200^\circ C$  в течение 450 минут, то диэтилметилсилан при этих

же соотношениях реагентов образует триэтилсилоксициклогексан с таким же выходом при температуре 160°C в течение всего 40 минут.

Триалкилсиланы вступают в реакцию дегидроконденсации со спиртами [135-138], органическими кислотами [139], водой [140] и органилсиланолом [141] под каталитическим воздействием  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с выделением водорода и образованием связей  $\text{Si-OR}$ ,  $\text{Si-O(O)CR}$ ,  $\text{Si-OH}$  и  $\text{Si-O-Si}$  соответственно. Платинохлористоводородную кислоту используют в виде 0,1н раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в изопропиловом спирте (КСП) [47].

Изучена кинетика реакции дегидроконденсации триэтилсилана с различными спиртами в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [142]. Скорость реакции дегидроконденсации гидридсиланов со спиртами зависит от строения обоих реагентов, природы растворителя и количества катализатора.

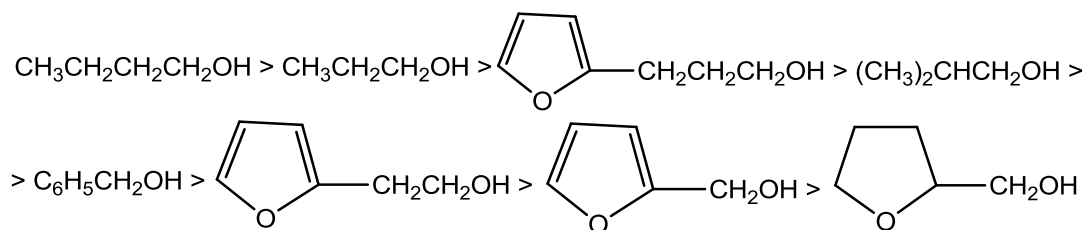
Авторами установлено, что реакционная способность первичных спиртов по отношению к триэтилсилану в среде толуола при 25°C тем больше, чем выше электронная плотность на атоме кислорода гидроксильной группы в молекуле спирта. Это подтверждено тем, что замена  $\gamma$ -водородного атома в молекуле *n*-пропилового спирта метильной группы, обладающей *+I*-эффектом, увеличивает скорость реакции дегидроконденсации, а введение  $\alpha$ -фурильного радикала, обладающего *-I*-эффектом, уменьшает её скорость. С удалением  $\alpha$ -фурильного радикала от гидроксильной группы, а также при его замене фенильной группой, обладающей меньшим *-I*-эффектом, чем  $\alpha$ -фурил, скорость реакции дегидроконденсации возрастает. Это подтверждается также сравнением скорости реакции дегидроконденсации триэтилсилана с фенолом и циклогексанолюм (42, 43).



Фенол, в котором электронная плотность у атома кислорода уменьшена вследствие сопряжения с бензольным кольцом, реагирует с гидридсиланами значительно труднее циклогексанола. В то же время кислоты являются более реакционноспособными, чем фенол, так как в этом случае нуклеофильная атака может осуществляться карбонильным кислородом.

Однако, различную реакционную способность спиртов в реакции дегидроконденсации с триэтилсиланом невозможно объяснить одними только электронными факторами. С разветвлением углеводородного радикала спирта, а также при переходе от первичных спиртов к вторичным и третичным скорость дегидроконденсации не увеличивается, как этого следовало ожидать в соответствии с увеличением основности спиртов, а, наоборот, падает. Это подтверждено на примере изомерных бутиловых спиртов при молярном соотношении  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (катализатор) :  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$  : бутанол =  $2,5 \cdot 10^{-6}$  :  $0,5 \cdot 10^{-2}$  :  $0,5 \cdot 10^{-2}$  в толуоле и диоксане.

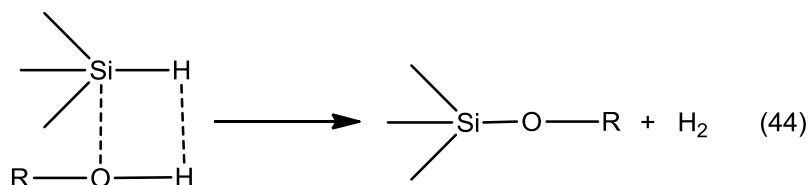
Такая же закономерность наблюдается и в фурановом ряду, где скорость реакции также уменьшается с ростом длины боковой цепи во вторичных спиртах. Следовательно, реакционная способность спиртов зависит не только от электронных факторов, но в значительной мере и от стерических. В соответствии с этим вода реагирует с гидридсиланами с большей скоростью, чем спирты.



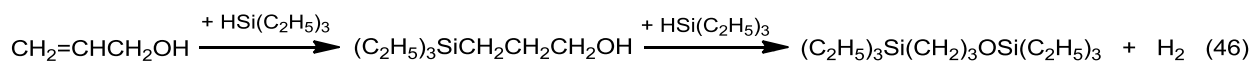
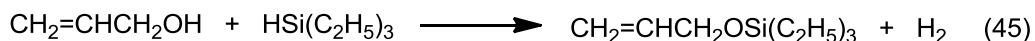
Найденные закономерности взаимодействия триэтилсилана со спиртами в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (кинетические данные; увеличение скорости реакции с повышением электронной плотности на кислородном атоме первичных спиртов и уменьшение её с разветвлением органического радикала в случае вторичных и третичных спиртов; зависимость скорости реакции от количества катализатора и, наконец, повышенная скорость процесса дегидроконденсации в неполярных или слабополярных растворителях) позволяют высказать предположение, что при



реакции дегидроконденсации нуклеофильная атака молекулой спирта атома кремния и электрофильная атака атома водорода в гидридсилане осуществляется в активированном циклическом комплексе, образовавшемся на поверхности катализатора (44).



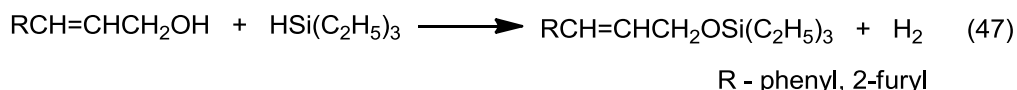
Исследовали направление реакции триэтилсилана с непредельными спиртами в зависимости от их строения. При взаимодействии гидридсиланов с непредельными гидроксилсодержащими соединениями процессы дегидроконденсации и гидросилилирования могут конкурировать. Вследствие этого, направление реакции должно определяться структурными особенностями реагирующих веществ [143]. Простейший из них – аллиловый спирт – реагирует с триэтилсиланом в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с выделением водорода (90% от теоретического) (45).



Реакция начинается при комнатной температуре и протекает экзотермично (46). Из продуктов реакции были выделены два соединения с одним и двумя атомами кремния в молекулах. Соединение  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$  не содержит гидроксильной группы, следовательно, оно является продуктом дегидроконденсации. Соединение  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  образовалось либо в результате присоединения второй молекулы триэтилсилана к триэтилалкоксилану гидросилилированием, либо вследствие реакции гидросилилирования аллилового спирта и последующей дегидроконденсации образовавшегося 3-триэтилсилилпропанола-1  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$  с триэтилсиланом. В отдельных опытах было показано, что в условиях проведения реакции триэтилсилана с аллиловым спиртом триэтилсилан к триэтилалкоксилану не присоединяется. Некоторое их взаимодействие

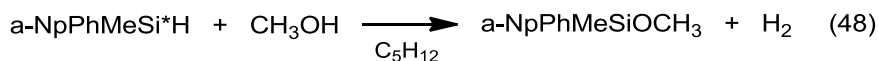
наблюдается лишь после 24-часового нагревания реакционной смеси до кипения. С другой стороны,  $(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH_2OH$  реагирует с триэтилсиланом столь же энергично, как и аллиловый спирт. Таким образом, при взаимодействии триэтилсилана с аллиловым спиртом в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$  в основном протекает дегидроконденсация (75%) и в незначительной мере гидросилилирование (11%) с последующей дегидроконденсацией образовавшегося кремнийорганического спирта со второй молекулой триэтилсилана.

Замена водорода в молекуле аллилового спирта на фенильный и фурильный радикалы не меняет направление реакции. При взаимодействии коричневого и 3-(2-фурил)аллилового спирта с триэтилсиланом в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  протекает только реакция дегидроконденсации (47).

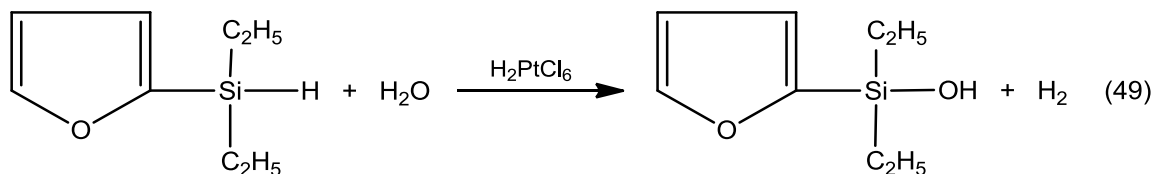


Отмечено, что введение триэтилсилильной группы в молекулу аллилового спирта, в отличие от фенильной и фурильной, в такой степени уменьшает скорость реакции дегидроконденсации, что даёт возможность получить с хорошим выходом продукт гидросилилирования пропаргилового спирта  $(CH \equiv CCH_2OH)$  – 3-триэтилсиллилпропен-2-ол-1  $(C_2H_5)_3SiCH=CHCH_2OH$ . Продукт дальнейшей дегидроконденсации  $(C_2H_5)_3SiCH=CHCH_2OSi(C_2H_5)_3$  образуется лишь в небольшом количестве (13%). Авторы указали также на то, что при переходе от предельных спиртов к содержащим двойную или тройную связь скорость реакции дегидроконденсации вследствие  $-I$ -эффекта алкенильных и алкинильных радикалов уменьшается. Так, аллиловый спирт реагирует с триэтилсиланом медленнее, чем *n*-пропиловый. В случае же пропаргилового спирта дегидроконденсация полностью подавляется гидросилилированием [144]. Таким образом, при взаимодействии триэтилсилана с вторичными этиленовыми спиртами в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  одновременно протекает реакции дегидроконденсации и гидросилилирования.

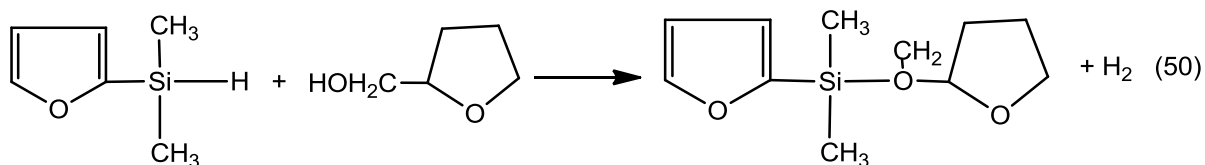
Метанолиз  $\alpha$ -нафтилфенилметилсилана в среде пентана в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (вводили в реакционную смесь в хлористом метиле) происходил с рацемизацией [145] (48).



2-Фурилорганилгидридсиланы легко вступают в реакции с участием связи Si-H, которые чаще всего являются экзотермичными и протекают с большой скоростью [146]. Так, 2-фурил- и 5-метил-2-фурилорганилгидридсиланы в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  быстро реагируют с водой, растворенной в диоксане по схеме (49). При этом наблюдается бурное выделение водорода, а температура реакционной смеси самопроизвольно поднимается до  $65^\circ\text{C}$ . Посредством этой реакции был синтезирован первый представитель 2-фурилорганилсиланов – диэтил(2-фурил)-силанол.



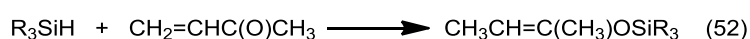
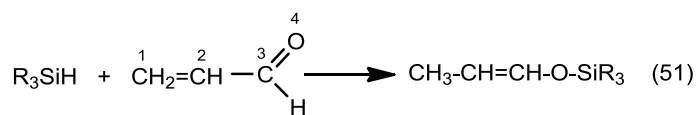
Так же быстро протекает катализируемая  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  дегидроконденсация диметил(2-фурил)силана с тетрагидрофуруриловым спиртом (50). Выход образующегося при этом диметил(2-фурил)тетрагидрофурурилоксилана составляет 88,4%.



Были изучены реакции дегидроконденсации 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с триорганилсиланолами:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ , катализируемые платинохлористоводородной кислотой [141]. При замещении в силанолах  $\text{CH}_3$  групп на  $\text{C}_6\text{H}_5$  степень конденсации силанола и гидридсилана увеличивается, однако выход продуктов составляет не более 40%. Исключение составляет диметилфенилсиланол, который гомоконденсируется в условиях

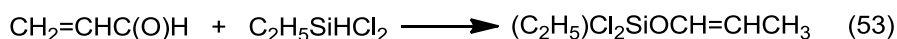
реакции. Взаимодействие метилфенилсилана с тетраметилдисилоксандиолом идёт с образованием низкомолекулярных олигомеров со степенью конденсации 1-2.

Осуществить синтез виниловых эфиров типа  $\equiv\text{Si-O-CH=CH-R}$ , где  $R$  – алкил или арил впервые удалось в исследовании [147, 148] лишь по новой и специфической для химии кремнийорганических соединений реакции присоединения триалкилсиланов  $\text{R}_3\text{SiH}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  к  $\alpha$ - $\beta$ -непредельным альдегидам или кетонам. Оказалось, что реакция присоединения здесь идёт в 1,4-положении, причём  $\text{R}_3\text{Si}$  присоединяется к карбонильному кислороду (51) и (52):

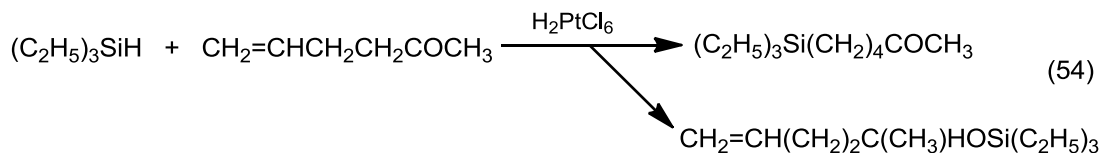


Присоединение по реакции (51) было проведено к акриловому и коричному альдегидам, по реакции (52) – к метилвинилкетону и метилциклогексенону.

В присутствии того же катализатора удалось провести также присоединение к акриловому альдегиду  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{H})\text{SiCl}_2$  по реакции (53):



Было показано [149], что в случае взаимодействия аллилацетона с триэтилсиланом, в присутствии КСп, основное направление реакции осложняется побочным процессом присоединения гидридсилана по карбонильной группе и образованием 5-триэтилсилоксигексена-1 наряду с ожидаемым кетоном по схеме (54):



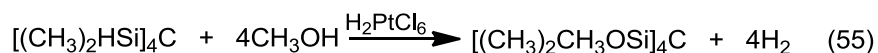
Образование обоих соединений было подтверждено методом ГЖХ.

При взаимодействии триалкил(арил)силанов с  $\alpha$ -окисями 1,3-алкадиенов в присутствии платинохлористоводородной кислоты наряду с продуктами присоединения в незначительных количествах образуются продукты восстановления. Так, окись дивинила восстанавливается в аллилкарбинол, а окись

пиперилена – в 3-пентен-2-ол. Спирты были идентифицированы хроматографически [150].

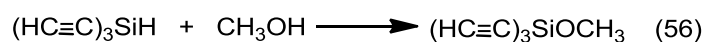
Следовательно, триалкил(арил)силаны взаимодействуют с  $\alpha$ -окисями 1,3-алкадиенов в присутствии платинохлористоводородной кислоты в различных направлениях: восстановление  $\alpha$ -окисей и присоединение к  $\alpha$ -окисям по связи Si-H главным образом в 1,4-положение.

В присутствии  $\text{CH}_3\text{ONa}$  или  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в качестве катализатора дегидроконденсации проведён метанолиз тетракис(диметилсилил)метана [151] по уравнению (55). В первом случае основными продуктами реакции являются трис(диметилметоксисилил)метан (52,5%) и бис(диметилметоксисилил)метан (44,8%), также диметилдиметоксисилан с водородом. Во втором случае за 6 часов образуется 99% трис(диметилметоксисилил)диметилсилилметана, а за 19 часов – 68,3% тетракис(диметилметоксисилил)метана.



При этанолизе тетракис(диметилсилил)метана в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  через 8 часов образуется 44% тетракис(диметилэтоксисилил)метана.

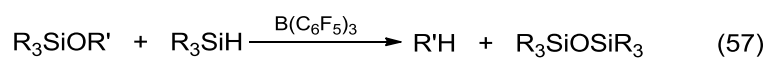
Триэтинилсилан [138] аналогично метилдиэтинилсилану [152] реагирует с метанолом в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с образованием 50,2%  $(\text{HC}\equiv\text{C})_3\text{SiOCH}_3$ , для чего триэтинилсилан перемешивали в 30%-ном избытке метанола в присутствии катализатора Спайера до прекращения выделения водорода по реакции (56).



## **2.2. Реакции дегидроконденсации, катализируемые трис(пентафторфенил)бораном.**

Трис(пентафторфенил)боран является мощным и селективным катализатором многих реакций в органической химии [153]. Это соединение, например, активно катализирует гидросилилирование карбонильных соединений [154]. Система  $\text{R}_3\text{SiH}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  особенно полезна при превращении альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных в силиловые эфиры [155], а также для их дальнейшего постепенного восстановления до углеводов [156, 157,

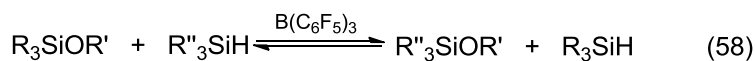
158]. Гидросилилирование енонов с участием 1,4-присоединения гидридсиланов протекает селективно с образованием силиленоловых эфиров [159]. Восстановление иминов до третичных аминов с помощью силиламмониевого промежуточного соединения [160, 161] и селективное гидросилилирование некоторых олефинов [162] также катализируются  $B(C_6F_5)_3$ . В качестве примера последнего сообщалось о присоединении гидридсиланов к стиролу без побочного процесса полимеризации. Силилирование спиртов с выделением  $H_2$  [163] и расщепление силилового эфира и эфирных связей, катализируемое  $B(C_6F_5)_3$  [164], обеспечивают простой и удобный способ восстановления первичных, вторичных и третичных спиртов, а также некоторых простых эфиров в соответствующие углеводороды. Промежуточным продуктом при восстановлении с помощью  $R_3SiH/B(C_6F_5)_3$  является силилалкиловый эфир (алкоксисилан), который далее реагирует с другим эквивалентом гидридсилана с образованием углеводорода в соответствии с уравнением (57).



Реакция (57) часто протекает быстро и количественно в мягких условиях, что делает её востребованной в кремнийорганической химии для получения соединений с силоксановыми связями [165, 166]. Этот метод синтеза силоксанов может быть очень привлекательным, поскольку исходные материалы для этого процесса часто недороги и просты в переработке. Побочным продуктом этой конденсации является нейтральный и безвредный алифатический углеводород.

Изучая кинетические изменения в системе  $R''_3SiH / R_3SiOR' / B(C_6F_5)_3$  Хойновски, Рубинштейн и др. [167] сделали вывод, что процесс в соответствии с уравнением (57) возможен только в том случае, когда заместители  $R$  у кремния были одинаковыми в обоих реагентах, алкоксисилане и гидридсилане. При использовании силанов с различными фрагментами  $R_3Si\equiv$  процесс обмена сопровождался образованием силоксана.

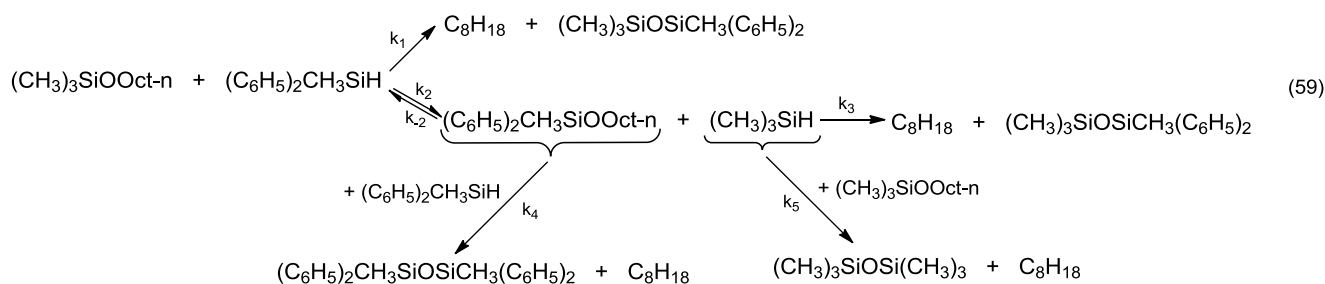
По реакции (58) генерируется новая пара субстратов алкоксисилана и гидридсилана для окислительно-восстановительной конденсации в соответствии с реакцией (57).



Поскольку могут происходить перекрёстные реакции между исходной и вторичной парами реагентов, образуются три дисилоксана: ожидаемый несимметричный дисилоксан,  $R_3SiOSiR''_3$ , и два симметричных дисилоксана,  $R_3SiOSiR_3$  и  $R''_3SiOSiR''_3$ . Было проведено несколько реакций различных триметилалкоксисиланов с триорганогидридсиланами с последующим проведением анализа ГЖХ продуктов реакции. В большинстве исследованных случаев симметричные дисилоксаны являются основными продуктами. Однако несимметричный дисилоксан образуется с большим выходом, когда, например, используется изопропоксисилан.

Взаимодействие  $Et_3SiH$  с  $Me_3SiOR$  происходит медленнее, чем соответствующие реакции  $PhMe_2SiH$  и  $Ph_2MeSiH$ . Значительное количество  $Et_3SiOR$  остаётся непрореагировавшим, из чего авторы делают вывод [167], что  $Et_3SiOR$  также менее реакционноспособен, чем соответствующие  $PhMe_2SiOR$  и  $Ph_2MeSiOR$ . Стерический эффект в алкокси-группе важен, поскольку изопропоксисилан вступает в реакцию гораздо сложнее, чем этокси- и н-октилоксисиланы.

Далее авторы [167] проводят детальные кинетические исследования системы  $Ph_2MeSiH + Me_3SiOOct-n$ . Результаты представлены на схеме реакции (59).



Реакции конденсации, приводящие к образованию силоксановой связи, можно считать необратимыми. Методом компьютерного моделирования были определены ориентировочные значения каталитических констант скоростей реакций в  $\text{кг}^2/\text{моль}^2$ , которые равны  $k_1 = 3$ ,  $k_2 = 20$ ,  $k_{-2} = 25$ ,  $k_3 = 3$ ,  $k_4 = 2$  и  $k_5 = 20$ . Исходя из этих значений, авторы сделали вывод, что в исследуемой системе обмен гидридных и алкокси-групп происходит быстрее, чем конденсация с образованием силоксанов.

Дополнительно изучив процесс с константой  $k_4$ , авторы [167] доказали, что реакция протекает по кинетическому закону второго порядка до конверсии реагентов более 85% и имеет первый порядок как по гидридсилану, так и по алкоксисилану, а также демонстрирует высокую отрицательную энтропию активации, которая связана со значительной ролью наблюдаемых в реакции стерических эффектов. Относительно высокая скорость реакции, которая пропорциональна концентрации катализатора, является результатом низкого энергетического барьера, что следует из теоретических расчётов. В условиях кинетических исследований  $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  присутствует в реакционной системе почти исключительно в виде свободных частиц. Механизм, согласующийся с кинетическими и спектральными данными, предполагает образование промежуточного оксониевого комплекса солеподобной структуры, образованного как реагентами, так и катализатором. Комплекс может разлагаться с регенерацией исходных субстратов, продуктов обменной реакции или продуктов окислительно-восстановительной реакции. Наблюдается сильное преобладание окислительно-восстановительной реакции обменному процессу, когда в качестве субстрата используется алкоксисилан с вторичной изопропокси группой углерода. Однако стерические эффекты делают эту реакцию относительно медленной.

Также в отдельном эксперименте было установлено [167], что разрыв силоксановой связи в реакции  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  с гексаметилдисилоксаном не происходит при тех же условиях реакции.



### 3. Заключение из литературного обзора.

Приведённые выше литературные данные свидетельствуют о чрезвычайно важной роли комплексных соединений хлоридов платины и наноразмерных частиц платины в качестве катализаторов в важнейших синтетических методах получения и модификации кремнийорганических соединений.

Вместе с тем, экспериментальные данные о механизме каталитического действия комплексных хлоридов платины у различных исследователей не создают однозначную картину протекающих процессов. Обобщая многочисленные приведённые публикации, можно сделать вывод, что каталитическими свойствами в КСп обладают соединения платины с разной валентностью. В то же время отсутствует ясность в интерпретации механизма образования комплексных соединений  $Pt^{II}$  из  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  и спиртов, поскольку работы зачастую содержат противоречивые и даже взаимоисключающие данные.

Также приходится констатировать наличие существенных разногласий по устойчивости  $\pi$ -комплексов хлоридов платины с олефинами. Существуют работы, в которых показано, что  $Pt^{II}$  образует комплексы со спиртами, кетонами и водой. При этом удивительным образом никто из исследователей не обратил внимания на то, что вода может образовываться в ходе широко используемой в производстве хлоралкилов реакции обмена между спиртом и хлористым водородом, высвобождающемся при окислении катионов платины. В этих реакциях в качестве катализатора в основном применяются кислоты Льюиса – хлориды металлов (например,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$  и др.). Вполне возможно, что в качестве катализатора в вышеуказанной системе могут выступать хлористые соединения платины.

Если наноразмерные частицы  $Pt^0$ , стабилизированные алкенами столь же эффективны в реакции гидросилилирования, как и КК, то представляется вполне логичным использование двоевязанности силоксановых связей в силоксанах для стабилизации наноразмерных частиц  $Pt^0$ .

Также весьма целесообразно апробировать хлориды платины, их комплексные соединения и трис(пентафторфенил)боран в качестве катализатора дегидроконденсации кремнийорганических соединений, содержащих связи Si-H, с целью их превращения в линейные и разветвлённые олигоорганосилоксаны.

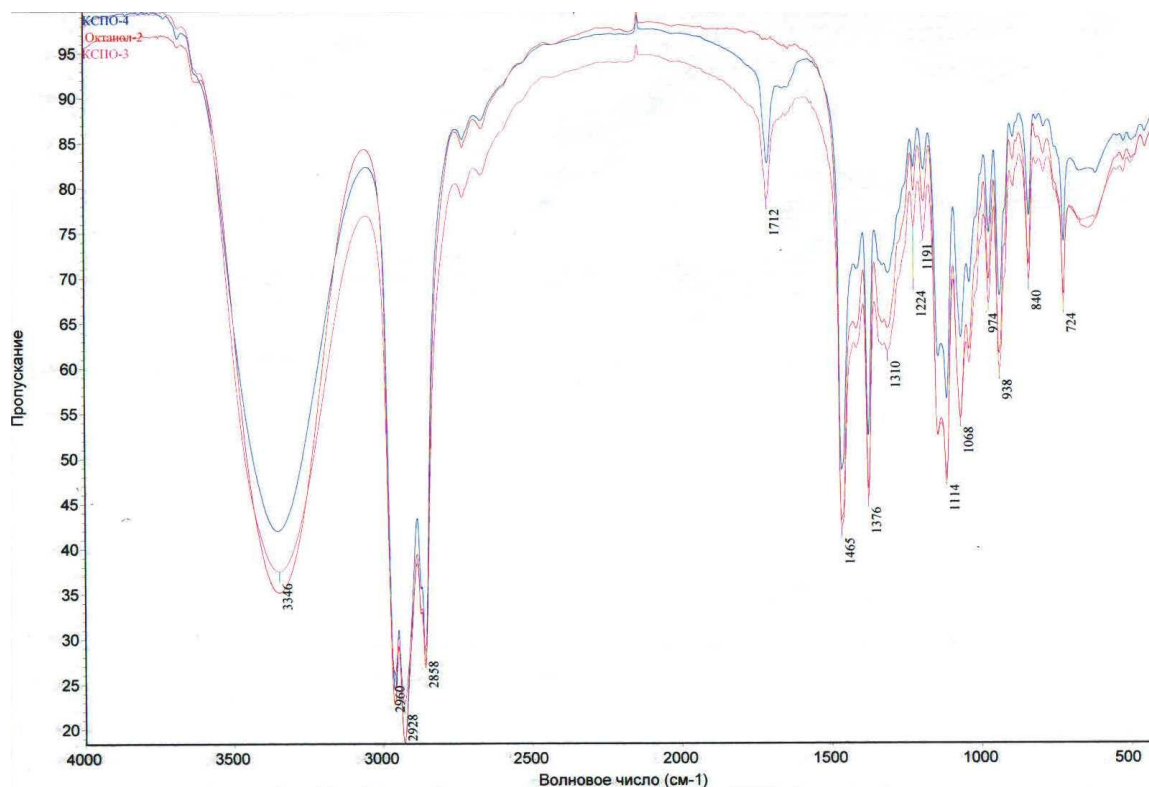
Из продуктов дегидроконденсации в свою очередь можно синтезировать силоксаны различного строения, используя современный способ ацидогидролитической поликонденсации, который успешно применяется в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» и привлекает всё большее внимание исследователей в силу его экологичности, высокой эффективности и возможности управления синтезом.

## ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

### 1. Процессы, протекающие в спиртовых растворах $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

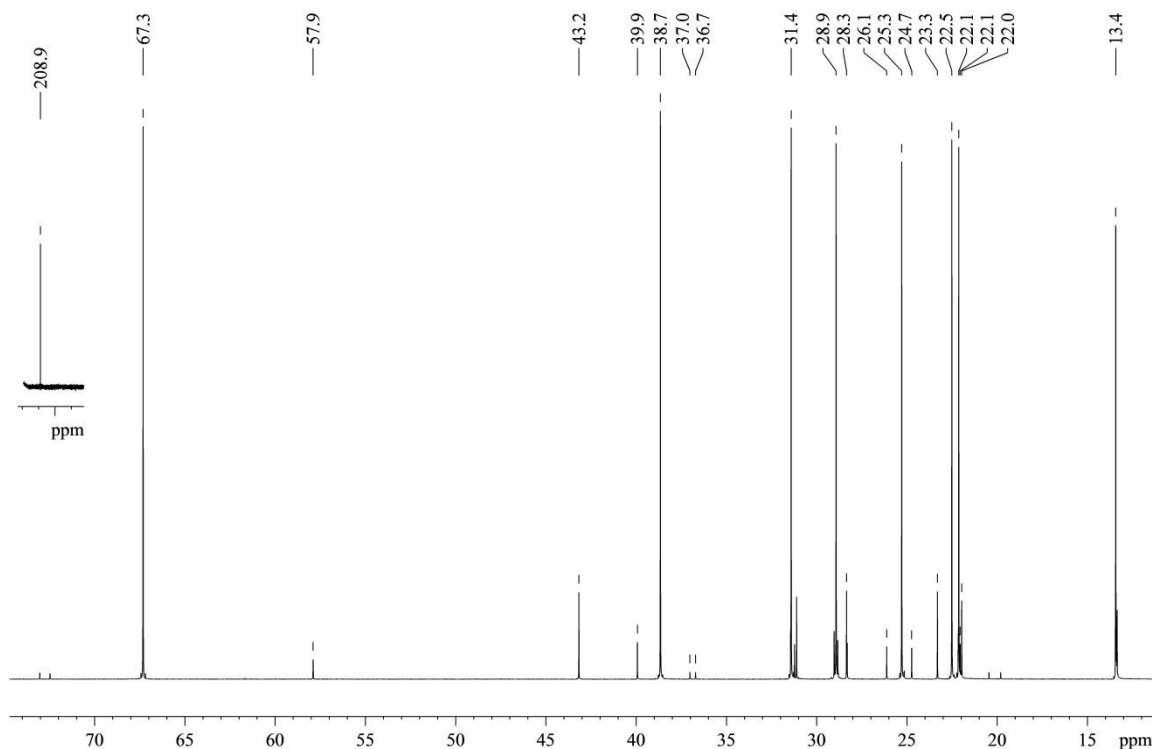
Поскольку, как отмечалось выше, очевидна актуальность расширения знаний о составе и превращениях КСп во времени при различных условиях, нами изучено поведение  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в избытке октанола-2 [168, 169]. Выбор октанола-2 обусловлен достаточно высокой температурой кипения октана-1, который, согласно литературным данным, может образовываться при дегидратации спирта, что позволяет легко идентифицировать его как в составе комплекса, так и в свободном состоянии. С целью ускорения химических процессов в выбранной системе  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – октанол-2, исследуемые смеси нагревали и выдерживали при  $100^\circ\text{C}$ . Исходный раствор анализировали методом спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и сравнивали с протонным спектром стандартного октанола-2 [170]. К резонансным сигналам протонов октанола-2 добавился новый при  $\delta = 2,72$  м. д., соответствующий протонам гидратированной воды платинохлористоводородной кислоты.

После перемешивания при  $100^\circ\text{C}$  в течение 1 ч изменений в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  реакционной массы не наблюдалось, а в ИК-спектре появлялась полоса с частотой поглощения  $1712 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) в октан-2-оне. Возрастание интенсивности полосы  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  в ИК спектре при анализе проб, взятых через 3 и 13 ч, свидетельствовало о том, что идёт рост содержания октан-2-она (рис. 1).



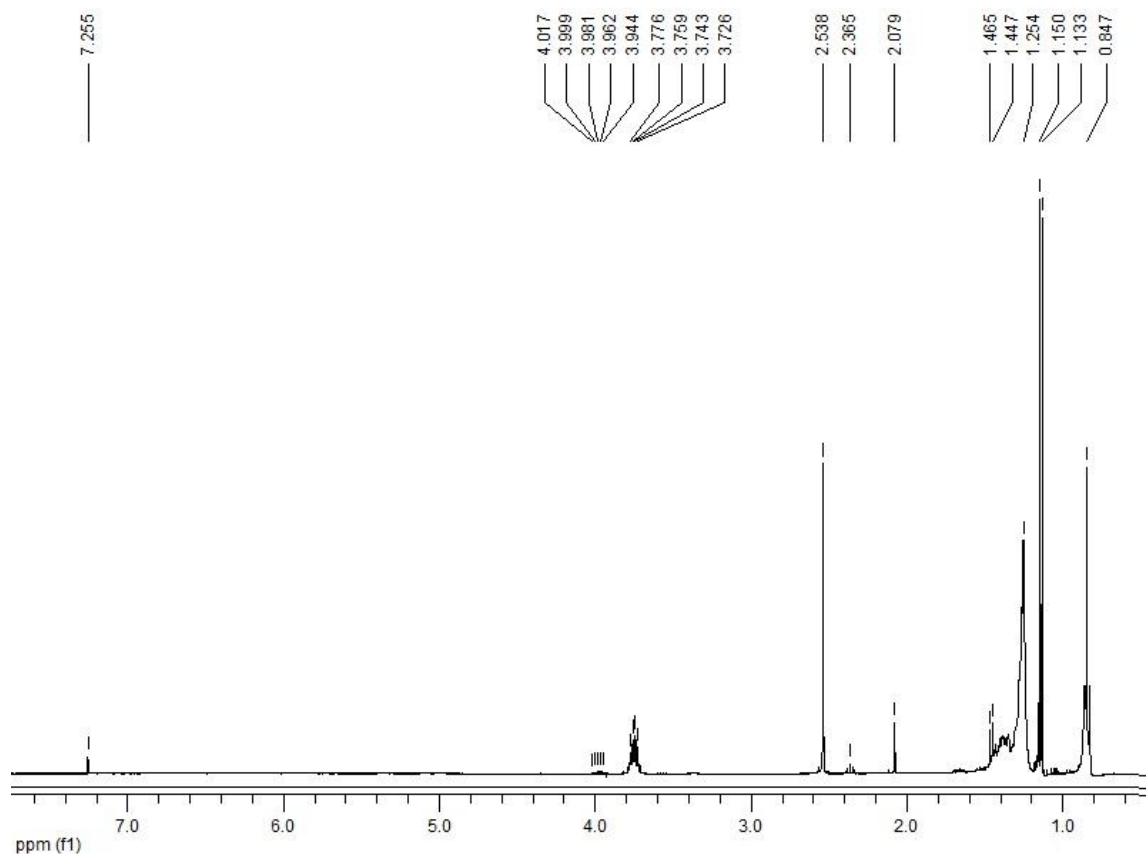
**Рисунок 1.** ИК спектры системы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – октанол-2 через 3 и 13 ч.

Результаты анализа раствора методом ГЖХ по истечении 13 ч, когда некоторая часть платины выпала в виде мелкодисперсной платиновой черни, показали, что содержание октан-2-она увеличилось до 2 масс. %, при этом количество октанола-2 уменьшилось на 6%. Образование октан-2-она также подтверждено данными спектроскопии ЯМР: в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  зарегистрирован сигнал со значением химического сдвига  $\delta = 208,9$  м. д., характерный для  $\text{C}=\text{O}$  (рис. 2).



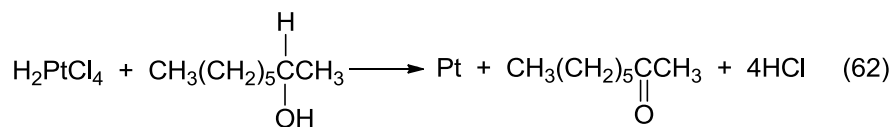
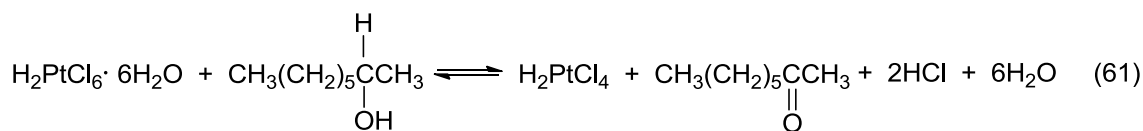
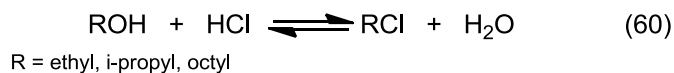
**Рисунок 2.** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  системы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – октанол-2 спустя 13 часов.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  не обнаружены сигналы протонов при  $\text{CH}_2=\text{CH}$  ( $\delta = 5,77$  и  $4,97$  м. д.), но проявились сигналы резонансов протонов заместителей  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  при карбонильной группе ( $\delta = 2,37$  и  $2,08$  м. д. соответственно). Спектр содержал также резонансный сигнал  $\text{CHCl}$ -группы алкилхлорида в виде секстета со значением  $\delta = 3,94 \div 4,02$  м. д. (рис. 3), что подтверждает образование в исследуемой смеси 2-хлороктана. Присутствие октан-2-она и 2-хлороктана в продуктах реакции установлено также методом ГХ-МС.



**Рисунок 3.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  системы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – октанол-2 спустя 13 часов.

Из результатов исследований однозначно следует, что образование октана-1 и октана-2 реакцией дегидратации октанола-2 под действием  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не наблюдается, продуктами трансформации октанола-2 под действием платинохлористоводородной кислоты являются 2-хлороктан по реакции обмена (60) октанола-2 с хлористым водородом и октан-2-он по реакциям (61, 62).



С использованием данных ГЖХ было определено количество образовавшегося октан-2-она и далее вычислено, что  $Pt^{IV}$  в КСп на 100% восстановилась до  $Pt^{II}$ , и около 30% восстановилось далее до  $Pt^0$  (табл. 1).

**Таблица 1.** Изменение количеств октанона-2,  $H_2PtCl_4$  и  $Pt^0$  в системе  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  – октанол-2 со временем, полученное по данным ГЖХ.

Время синтеза, ч	Количество 2-октанона, %	Трансформация до $Pt^{II}$ , %	Трансформация до $Pt^0$ , %
3	0,33	21,90	0
7	0,79	52,47	0
13	1,97	100	30,83

Такой же результат получен при определении осаждённой коллоидной  $Pt^0$  гравиметрическим методом.

Чтобы объяснить полученные результаты, дальше были проведены следующие эксперименты. Для обезвоживания  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  обрабатывали триметилхлорсиланом (ТМХС) по схеме (63). В реакции использовали небольшой избыток ТМХС, который не влияет на исследуемые процессы.

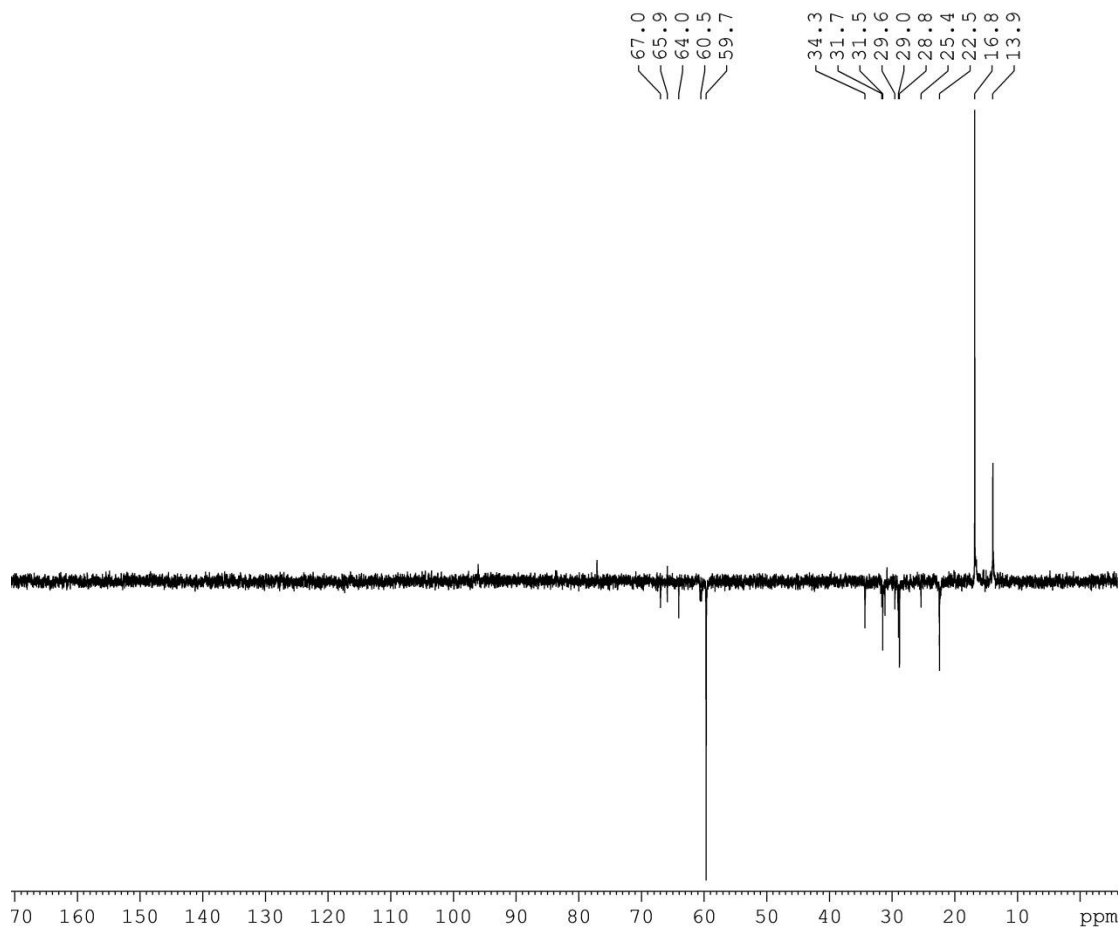


Когда в реакционную массу, полученную по уравнению (63), добавили октанол-2, то при дальнейшем перемешивании при нагревании образовался октан-2-он, аналогично уравнению (61). Это подтверждено спектром ЯМР  $^{13}C$ , в котором присутствует сигнал резонанса карбонильной группы со значением  $\delta = 211.89$  м. д., в то же время резонансных сигналов от групп  $C=C$  в области 114–139 м. д. обнаружено не было. Следовательно, в обезвоженной системе  $H_2PtCl_6$ –октанол-2 реакция дегидратации спирта с образованием октенов также не протекает.

Когда в обработанную триметилхлорсиланом  $H_2PtCl_6$  вносили октен-1 извне, то в спектре ЯМР  $^1H$  реакционной массы наблюдали проявление сигнала со значением  $\delta = 4.03$  м. д., характеризующего резонанс соответствующей группы

СНСI, при этом одновременно идентифицировали лишь следы октена-1 (резонансные сигналы при  $\delta = 4.99$  и  $5.86$  м. д.). Это свидетельствовало о преимущественном протекании реакции гидрохлорирования октена-1.

После добавления к полученной смеси октанола-2 обнаруживали, что в смеси присутствуют значительные количества 2-хлороктана (сигнал резонанса группы  $-\text{СНСI}$  при  $\delta = 59.7$  м. д. в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) (рис. 4).



**Рисунок 4.** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  системы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  – октен-1 – октанола-2.

В данном случае речь идёт, вероятно, о преимущественном протекании реакции обмена гидроксильной группы октанола-2 на атом галогена хлористого водорода с выделением воды. При этом в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  зарегистрированы сигналы со значениями  $\delta = -19.5$ ,  $-21.2$ ,  $-21.8$  и  $-22.5$  м. д., характерные для резонанса диметилсилокси-звеньев  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$  (рис. 5).



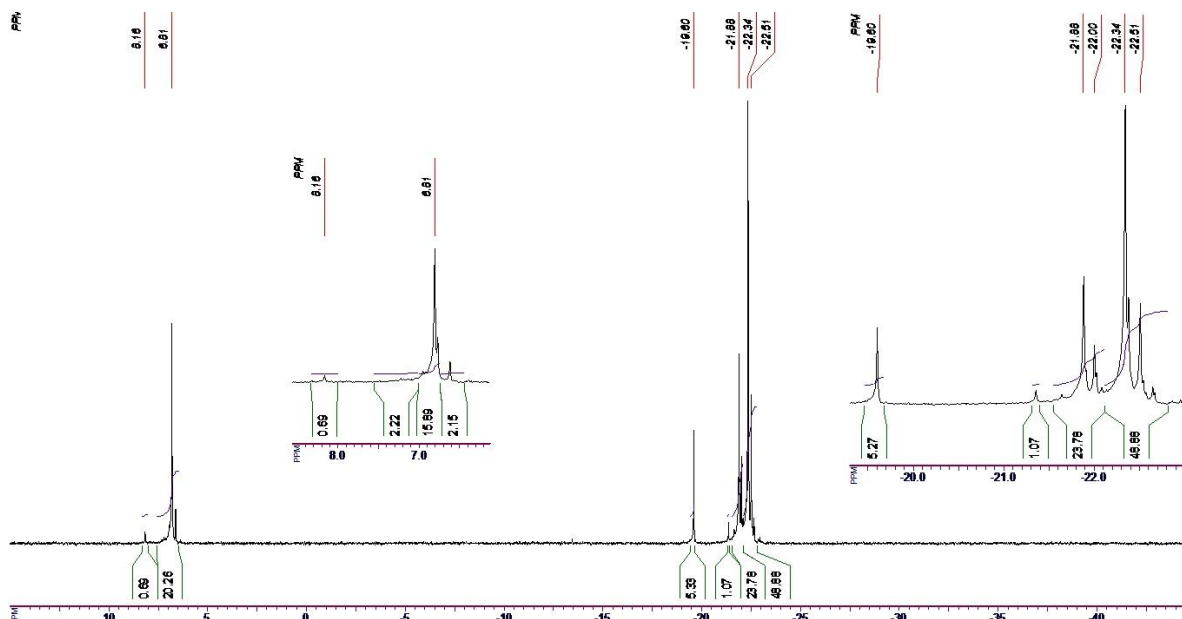
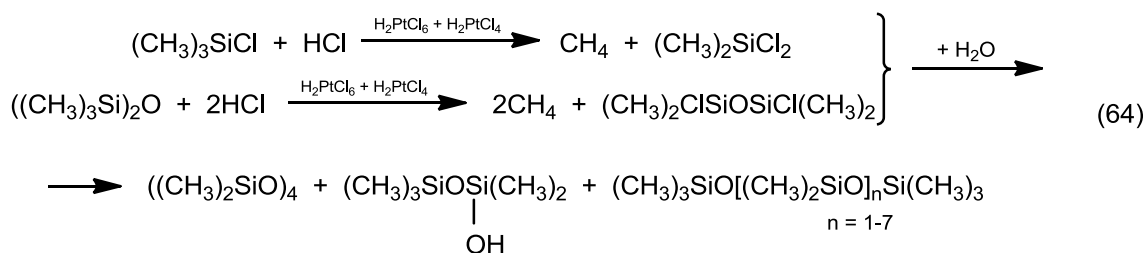


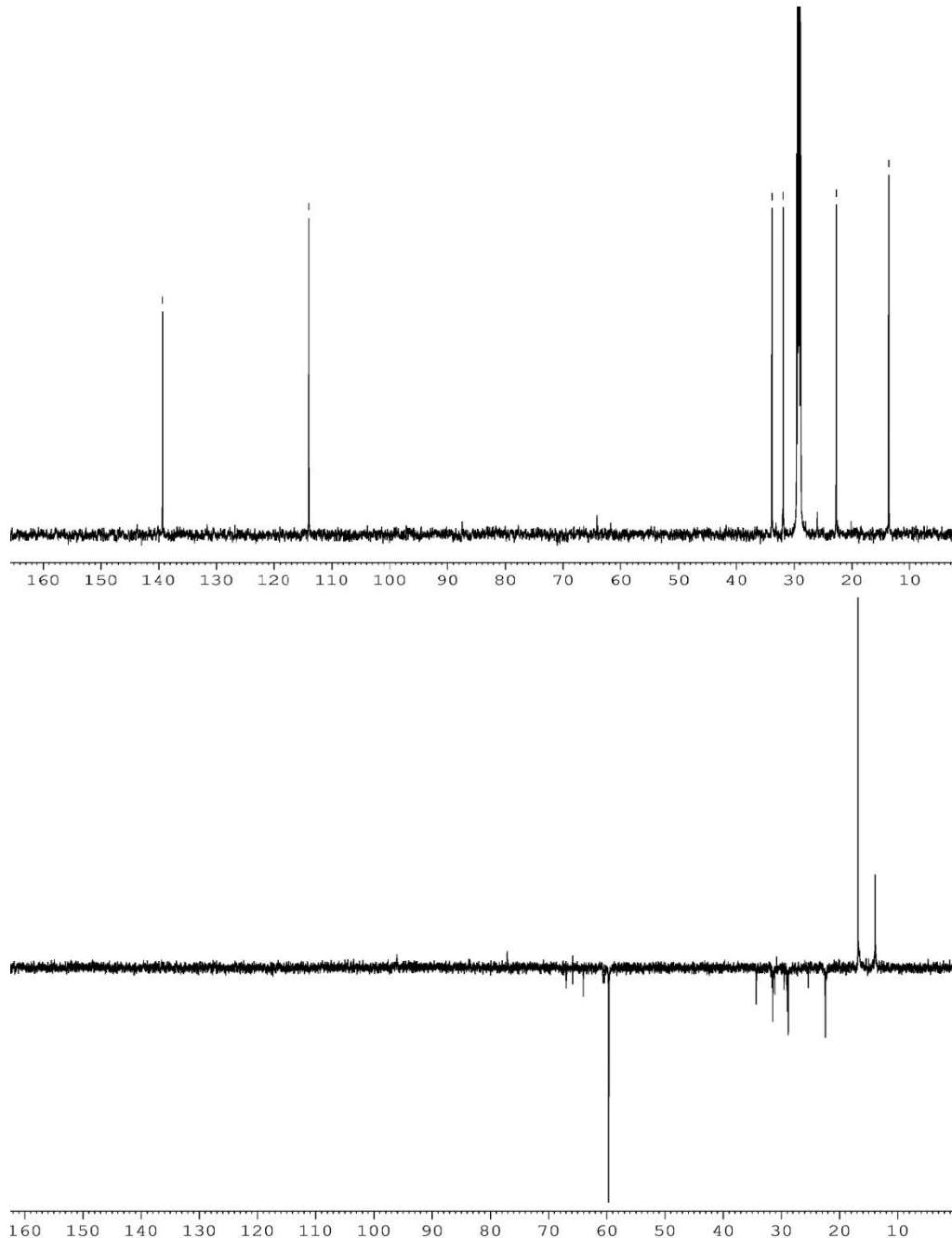
Рисунок 5. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  системы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  – октен-1 – октанол-2.

Эти звенья могли образоваться, очевидно, только в результате элиминирования одного из метильных заместителей в гексаметилдисилоксане, формирующегося в ходе реакции (63), или в самом ТМХС, оставшемся после окончания процесса обезвоживания. Анализ реакционной массы методом ГХ-МС показал наличие в смеси не только циклосилоксанов, но и линейных олигомерных диметилсилоксанов с концевыми триметилсилильными группами. Учитывая это, а также обратимость гидролиза ТМХС, можно констатировать протекание следующих реакций по схеме (64):



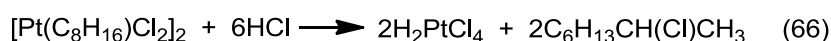
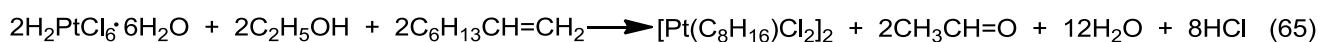
В модельном эксперименте по получению  $\pi$ -комплекса  $\text{Pt}^{\text{II}}$  с октен-1 смешивали  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с этанолом и октен-1 в мольном соотношении 1 : 1 : 1. Соотношение компонентов было взято с таким расчётом, чтобы количество этанола не превышало необходимое для восстановления  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  до  $\text{Pt}^{\text{II}}$  по аналогии с реакцией (7), а  $\text{Pt}^{\text{II}}$  в свою очередь образовывала бы  $\pi$ -комплекс с

октеном-1. В ходе реакции выделения  $Pt^0$  не наблюдалось. Исследование продуктов реакции методом спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  показало, что связь  $C=C$  в октене-1 практически полностью гидрохлорируется с образованием связи  $C-Cl$ , что подтверждается наличием в спектре нового резонансного сигнала при  $\delta = 59,5$  м. д. (рис. 6).



**Рисунок 6.** Спектры ЯМР  $^{13}C$  системы  $H_2PtCl_6$  – октен-1 – этанол в начале и в конце синтеза.

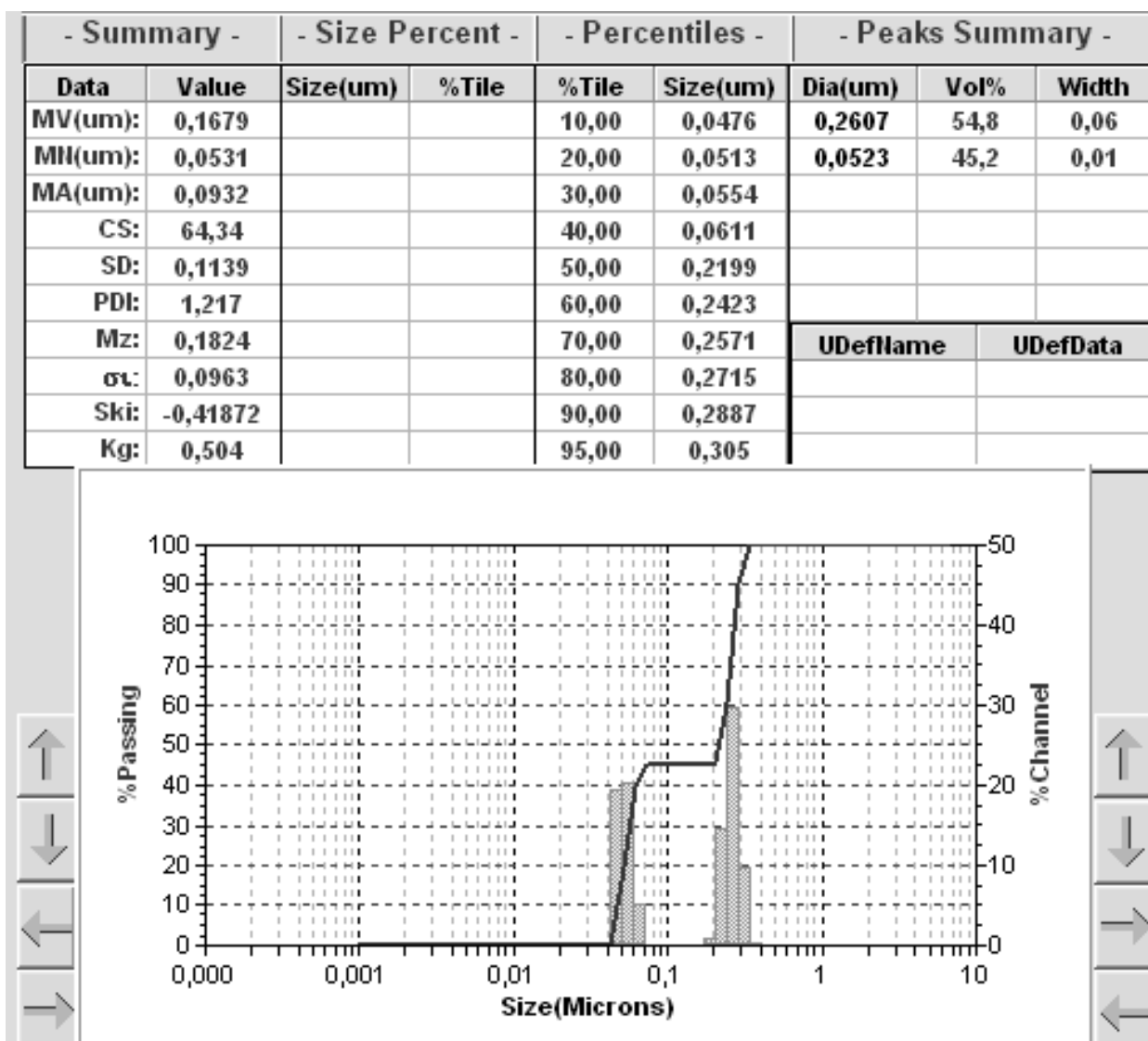
В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  отсутствует резонансный сигнал группы  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ , из чего следует, что этиловый спирт полностью израсходовался на восстановление  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  до  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , по аналогии с реакцией (7) лишь с той разницей, что вместо ацетона образуется ацетальдегид. Протекание реакции гидрохлорирования октена-1 связано, по-видимому, с нестабильностью промежуточно образующегося  $\pi$ -комплекса бис-октенплатинахлорида  $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{16})\text{Cl}_2]_2$  в солянокислой среде в отсутствие стабилизирующего действия этанола, полностью расходуемого на процесс восстановления  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ . Схема протекающих трансформаций описывается, очевидно, следующими уравнениями (65, 66):



Поскольку процесс восстановления  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  до  $\text{Pt}^0$  по уравнению (14) становится возможным при добавлении ещё 2 моль спирта, то представлялось целесообразным получение высоко активной  $\text{Pt}^0$  и её апробирование для гетерогенного катализа реакции гидросилилирования винилсодержащих полисилоксанов с гидридсилоксанами [171] в виде наноразмерных частиц  $\text{Pt}^0$ . Наноразмерные частицы  $\text{Pt}^0$  получали кипячением  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в наиболее активном абсолютном этиловом спирте до полного восстановления  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  по реакции (67):



По отработанной методике получали частицы платины с размером от 50 нм до 260 нм (рис. 7), которые стабилизировали равномерным распределением в *QM*-смоле. Они оказались активны в реакциях гидросилилирования. Например,  $\alpha$ ,  $\omega$ -винилдиметилсилоксиполидиметилсилоксан (вязкостью 5000 сСт) с 1,7-(триметилсилокси)-1,3,5,7-гидро-1,3,5,7-метилтетрасилоксаном полимеризуется за 30 минут при температуре 180°C.



**Рисунок 7.** Анализ размера частиц платины на *Microtrac Nanotrac Ultra*.

Таким образом, проведенными исследованиями поведения платинохлористоводородной кислоты в спиртовых средах впервые установлено:

1.  $Pt^{IV}$  в  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  под действием избытка октанола-2 при  $100^\circ C$  за 7 ч полностью восстанавливается до  $Pt^{II}$ , которая далее в течение 13 ч восстанавливается на 30% до  $Pt^0$  вследствие окисления спирта до октан-2-она.

2. В системе  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  – октанол-2 образуется 2-хлороктан в результате реакции обмена между октанолом-2 и хлористым водородом.

3. Как гидратированные, так и обезвоженные  $H_2PtCl_6$  и  $H_2PtCl_4$  не вызывают образования октена-1 и октена-2 дегидратацией октанола-2 и катализируют образование 2-хлороктана гидрохлорированием октена-1.

4. Обезвоженная смесь  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  катализирует реакцию элиминирования метильных групп в триметилхлорсилане и гексаметилдисилоксане с образованием полидиметилсилоксанов.

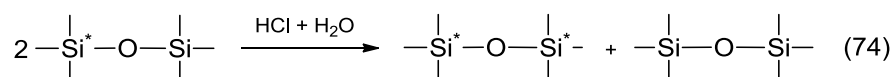
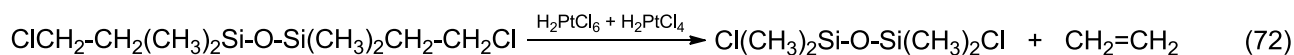
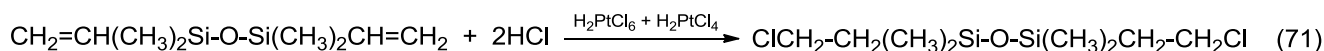
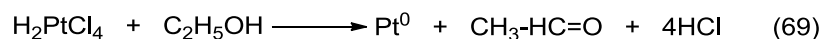
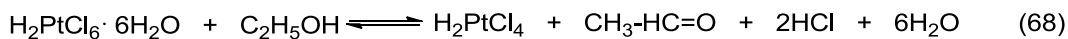
5.  $\pi$ -Комплекс  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  с октен-1 не стабилен в солянокислой среде и быстро разлагается с выделением хлоралкила.

6. Наноразмерные частицы  $\text{Pt}^0$ , генерируемые из  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в спиртовой среде образуют с *QM*-смолами устойчивые при хранении, высоко эффективные катализаторы гидросилилирования.

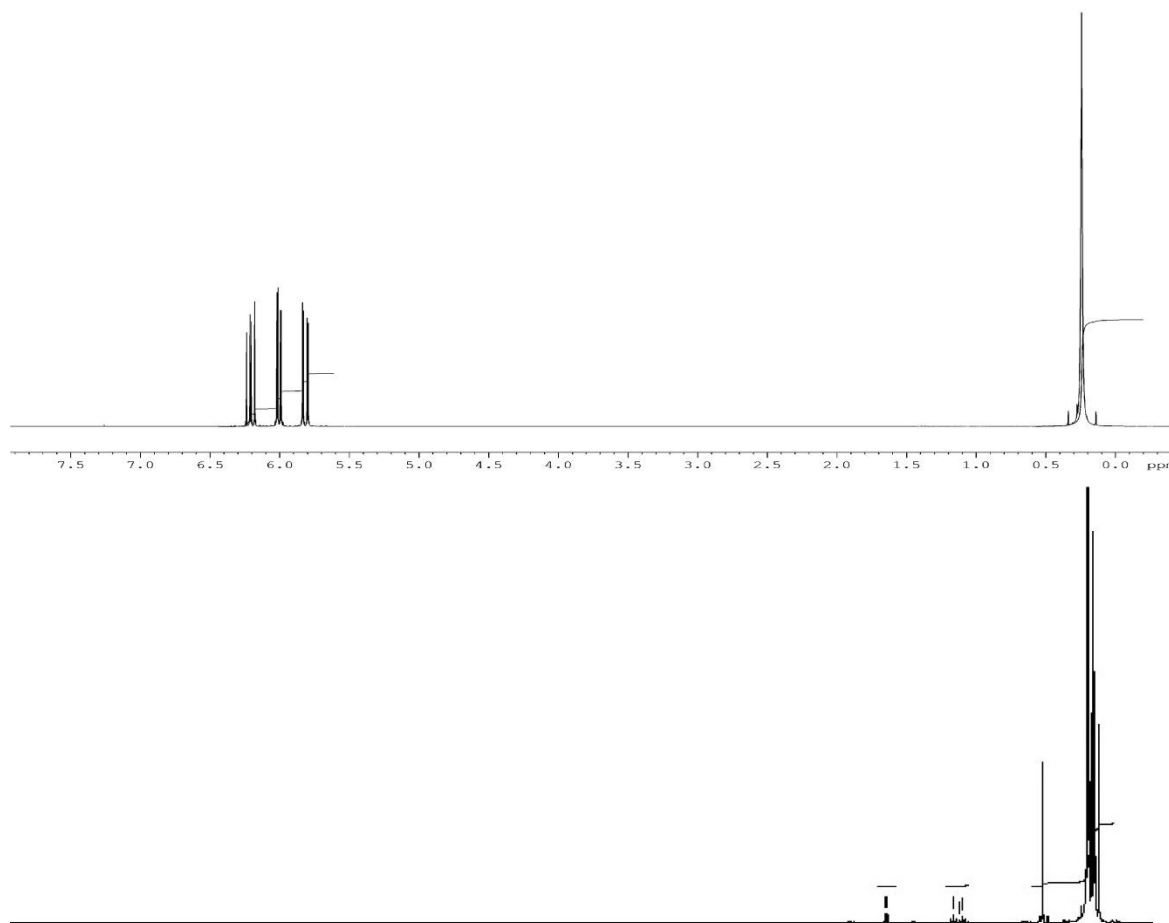
## 2. Процессы, протекающие в метил(винил)силоксановых растворах $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

КК, образующийся при переработке смеси платинохлористоводородной кислоты и винилсилоксанов, является одним из самых распространённых катализаторов для отверждения различных силиконовых композиций реакцией гидросилилирования. Поэтому нами были детально изучены окислительно-восстановительные процессы, протекающие в системе  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан (ТМДВДС), как в присутствии этанола и ТМХС в качестве водоотнимающего реагента, так и без них [172]. ТМДВДС был выбран нами как наиболее доступный винилсилоксан, являющийся к тому же классическим компонентом КК. Выше [168] нами было показано, что октен-1 гидрохлорируется с образованием 2-хлороктана. Учитывая данный установленный факт, а также литературные данные [90, 91], мы предположили, что в ходе подготовки КК [87, 88] из гексагидрата платинохлористоводородной кислоты и ТМДВДС в избытке этанола в присутствии гидрокарбоната натрия возможно протекание следующих реакций: восстановление  $\text{Pt}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pt}^{\text{II}} \rightarrow \text{Pt}^0$  по уравнениям (68, 69) [168], гидрохлорирование винильных групп по схеме (71) [109], элиминирование образовавшихся хлорпроизводных  $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}\equiv$  с выделением этилена и  $\text{ClSi}\equiv$  по реакции (72) [85], гидролиз-конденсация последних по реакции (73) и перераспределение силокси-звеньев по схеме (74)

[173]. Роль гидрокарбоната натрия заключается, вероятно, в нейтрализации хлористого водорода по реакции (70), что сдвигает равновесие реакции (68) вправо и стимулирует восстановление  $Pt^{IV}$  до  $Pt^0$ .

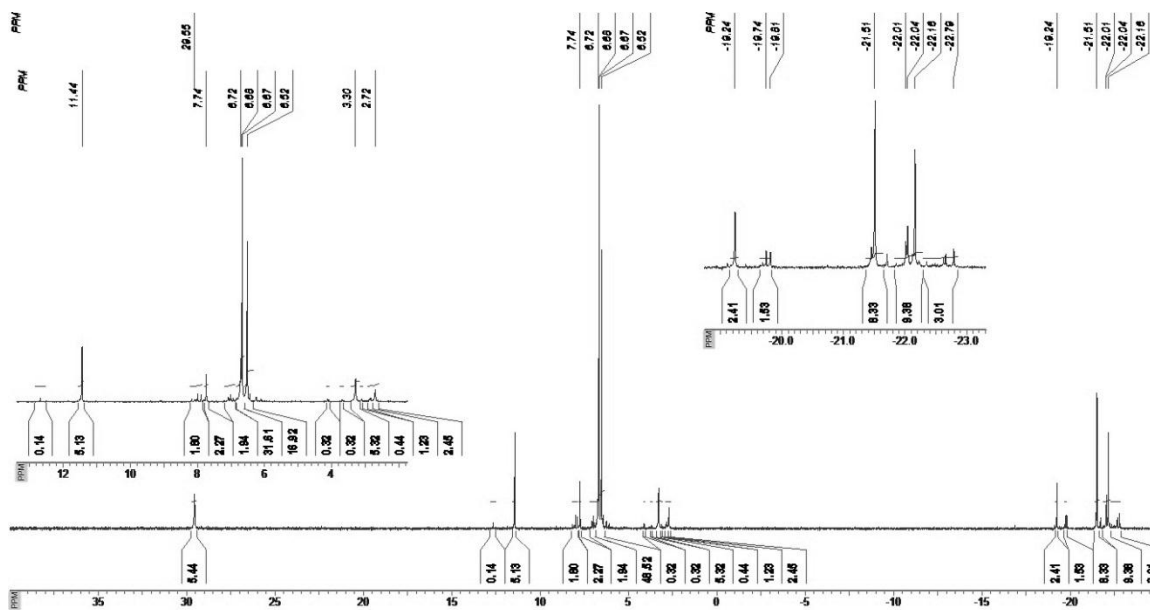


Для подтверждения или опровержения наших предположений мы смешивали  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  :  $[(CH_3)_4(CH_2=CH)_2Si]_2O$  :  $C_2H_5OH$  в мольном соотношении 1 : 3 : 80 соответственно. При комнатной температуре реакционная масса оставалась неизменной, что констатировали по данным спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ . После трёхчасовой выдержки при нагревании в спектрах ЯМР  $^1H$  наблюдалось расширение сигналов в интервале  $5,61 \div 6,18$  м.д., обусловленных резонансом винильных групп, и уменьшение их интенсивности. В спектре ЯМР  $^{13}C$  появлялся сигнал со значением  $\delta = 60.5$  м.д., что соответствует по химическому сдвигу резонансу группы  $H_2C-Cl$  [170]. По истечении 9 часов содержание винильных групп в составе реакционной массы по данным спектра ЯМР  $^1H$  практически свелось к нулю (рис. 8).



**Рисунок 8.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  системы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : [(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}]_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в начале и в конце синтеза.

Низкокипящая фракция реакционной массы состояла преимущественно из этанола и следовых количеств ацетальдегида (сигнал резонанса  $\text{HC}=\text{O}$  при  $\delta = 9.7$  м.д.). В состав жидкой части оставшейся реакционной массы, определённый методами ГЖХ и ГХ-МС, в основном входили диметилциclosилоксаны состава  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ , где  $x = 3$  (3.08%), 4 (80.5%), 5 (2.3%), 6 (4.65%), 7 (4.47%). В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  зафиксировали сигналы резонансов атомов кремния диметилциclosилоксанов со значением  $\delta = -8.5$  м.д. ( $x = 3$ );  $-19.3$  м.д. ( $x = 4$ );  $-21.7$  м.д. ( $x = 5$ );  $-22.6$  м.д. ( $x = 6, 7$ ) (рис. 9).



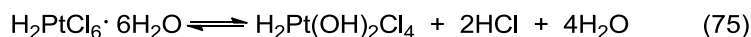
**Рисунок 9.** Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  системы  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : [(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}]_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в конце синтеза.

Твёрдый осадок после удаления жидкой фазы представлял собой платиновую чернь. Эти результаты подтвердили наше предположение, что хлориды платины  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  в присутствии ТМДВДС в растворе этанола трансформируются по уравнениям (68) и (69), а ТМДВДС претерпевает превращения по уравнениям (71-73). Образование диметилциклосилоксанов с нечётным количеством силокси-звеньев ( $x = 3, 5, 7$ ) из дисилоксана  $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$  возможно только посредством перестраивания силоксановой цепи по реакции (74).

В результате взаимодействия  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с ТМДВДС в мольном соотношении 1:1 образуются диметилциклосилоксаны (ЯМР  $^{29}\text{Si}$   $\delta = -19 \dots -22$  м.д.) и выпадает осадок чёрного цвета. По данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  интенсивность сигналов резонансов групп  $\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\delta = 5.9$  м.д.) в 13 раз ниже, по сравнению с данными для исходного  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}$ . Убывание количества винильных групп возможно по реакциям обмена (33) и (34) [93], либо гидрохлорированием ТМДВДС под действием  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по реакции (71). При этом кристаллогидратная вода в платинохлористоводородной кислоте расходуется на гидролиз  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  по уравнению (75), а высвобождающаяся при



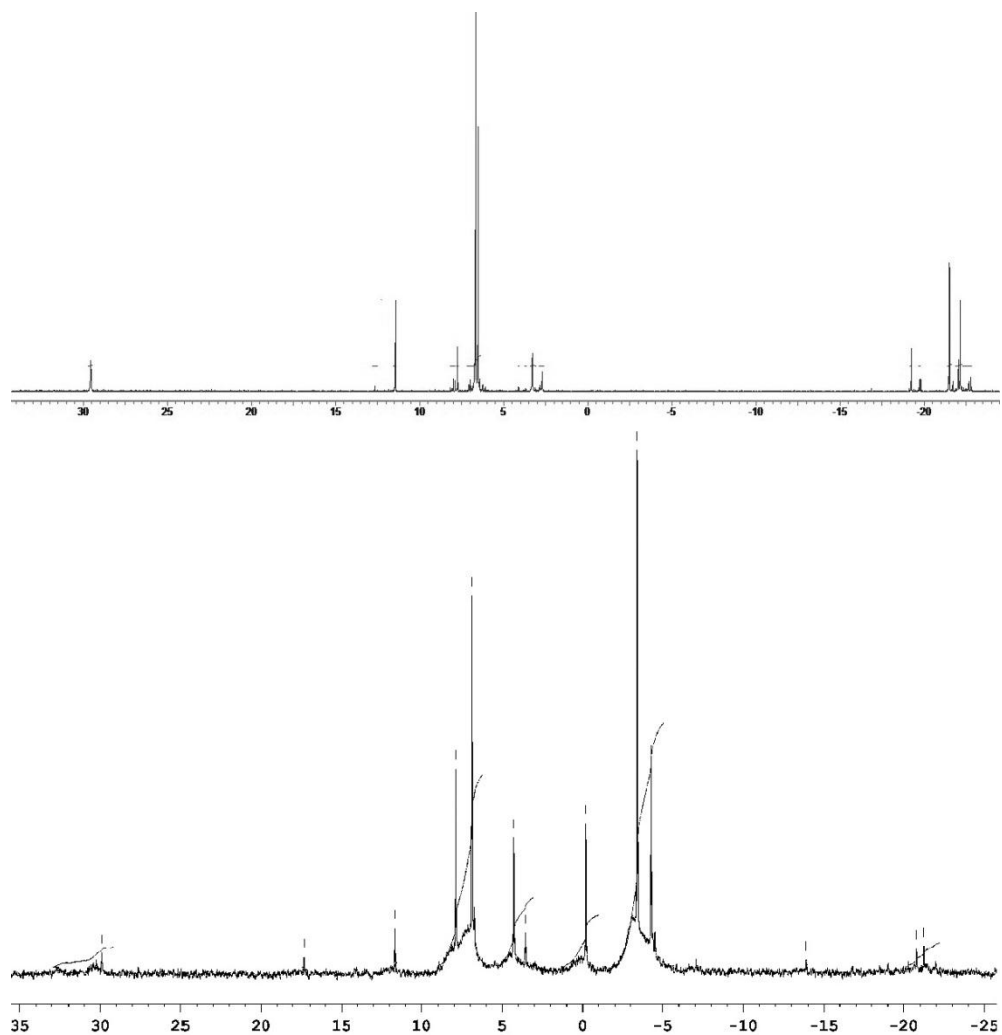
этом вода - на гидролитическую поликонденсацию дихлордисилоксанов по схемам (73) и (74).



Хлористый водород, образовавшийся в результате гидролиза  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (75) гидрохлорирует винильные группы в дисилоксане с образованием  $\beta$ -хлорэтильных групп по уравнению (71), которые в свою очередь в условиях реакции разлагаются с образованием этилена и 1,3-дихлортетраметилдисилоксана по уравнению (72). Участвуя в ряде вышеуказанных процессов,  $\text{HCl}$  выделяется по уравнению (73) и делает реакцию (75) обратимой.

С целью подтверждения протекания реакции (71) нами проведена реакция гидрохлорирования ТМДВДС в присутствии классической кислоты Льюиса  $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  по Вагнеру [109], лишь с той разницей, что хлористый водород генерировали за счёт гидролиза ТМХС гидратированной хлоридом алюминия водой. Наблюдение за изменением состава реакционной массы методом спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  позволило выяснить, что в ней, наряду с ТМХС ( $\delta = 29.9$  м.д.), гексаметилдисилоксаном ( $\delta = 6.9$  м.д.), ТМДВДС ( $\delta = -3.4$  м.д.) и циклосилоксанами ( $\delta = -20.8 \div -21.3$  м.д.), появился новый сигнал с химическим сдвигом  $\delta = 11.7$  м.д., который согласно [109] принадлежит фрагменту  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ .

Сравнение спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (рис. 10) продуктов реакции с использованием  $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и с  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  показало, что они имеют схожую картину. Отличаются только интегральные интенсивности соответствующих резонансов: с использованием  $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  они менее интенсивны, что, скорее всего, помимо разницы в активностях хлоридов платины и алюминия, объясняется меньшим количеством гидратированной воды в  $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , чем в  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , и поэтому в случае хлоридов платины гораздо раньше появляется сигнал группы  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ .

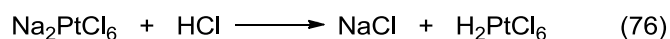


**Рисунок 10.** Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  систем  $[(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}]_2\text{O}$  с  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и с  $\text{AlCl}_3$ .

Винильные группы в дисилоксане гидрохлорируются практически полностью за один час, что подтвердило отсутствие сигналов резонансов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в виде триплета кватетов со значением  $\delta = 6.2, 6.0$  и  $5.8$  м.д. По истечении 6 ч в реакционной массе обнаруживали только гексаметилдисилоксан, диметилциклосилоксаны и следы ТМХС. Следовательно, образование диметилциклосилоксанов протекает через стадии гидрохлорирования  $\text{CH}_2=\text{CHSi}\equiv$  с образованием  $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Si}\equiv$  по схеме (71),  $\beta$ -элиминированием последних с выделением этилена и  $\text{ClSi}\equiv$  по схеме (72) и поликонденсацией хлорсиланов согласно уравнениям (73) и (74).

Чтобы убедиться в том, что  $Pt^{II}$  также может катализировать реакции гидрохлорирования (71) и  $\beta$ -элиминирования (72), нами проведено восстановление платины из  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  до  $H_2PtCl_4$  изопропиловым спиртом в мольном соотношении 1:1 [168]. Затем к полученной  $Pt^{II}$  добавляли ТМДВДС в мольном соотношении 1:3 и нагревали полученную реакционную массу. Через 5 ч в спектре ЯМР  $^1H$  наблюдали уменьшение интенсивности сигналов резонансов со значением  $\delta = 5.83 \div 6.18$  м.д. ( $-CH=CH_2$ ), что свидетельствовало о протекании реакции гидрохлорирования исходного винилсилоксана.  $H_2PtCl_4$ , полученная восстановлением  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  эквивалентным количеством этанола и частичным обезвоживанием введением ТМХС, действует на ТМДВДС аналогично.

ТМДВДС под действием гексахлорплатината натрия при нагревании не претерпевал никаких изменений. Однако, при добавлении каталитических количеств концентрированной соляной кислоты сигналы резонансов протонов групп  $-CH=CH_2$  полностью исчезали и появлялись сигналы резонансов  $(CH_3)_2SiO-$ . Из этого следует, что  $Na_2PtCl_6$  катализирует реакции гидрохлорирования (71) и последующее  $\beta$ -элиминирование (72) только в присутствии соляной кислоты, когда возможно протекание следующей реакции (76):

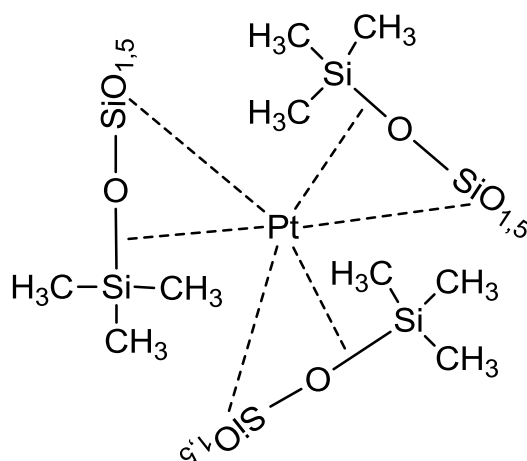


При нагревании ТМДВДС в присутствии концентрированной соляной кислоты и платиновой черни никаких превращений не наблюдалось. Это подтвердило сохранение количественного соотношения протонов  $CH_3-$  и  $CH_2=CH-$  групп, равное 2:1, найденное по интегральным интенсивностям соответствующих сигналов резонансов в спектре ЯМР  $^1H$  в течение всего процесса.

Итак, результаты наших исследований продемонстрировали, что  $Pt^{IV}$  и  $Pt^{II}$  в реакции гидросилилирования запускает такие процессы, как восстановление  $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II} \rightarrow Pt^0$  с выделением  $HCl$  по реакциям (68, 69), гидрохлорирование  $\equiv SiCH=CH_2$  по реакции (71) с последующим  $\beta$ -элиминированием  $\equiv SiCH_2-CH_2Cl$

по уравнению (72), дегидроконденсация  $\equiv\text{SiH}$  связей с выделением водорода и образованием  $\equiv\text{SiO-}$  [119], перераспределение силокси-звеньев в силоксановой цепи по схеме (74).

Чтобы исключить протекание вышеперечисленных реакций, в ходе которых выделяются нежелательные для практического применения газообразные и низкокипящие продукты, мы убедились, что целесообразно применение в качестве катализатора наноразмерных частиц платины. Метод их получения позволяет полностью исключить использование минеральных и органических кислот, воды и образование ряда нежелательных примесей. Мы предполагаем, что,  $\text{Pt}^0$  вполне может образовывать комплексы с силоксанами через их  $d_{\pi}-p_{\pi}$  – связывание. Частичная двоевязанность силоксановой связи за счёт свободной пары электронов атома кислорода и свободных  $d$ -орбиталей атома кремния хорошо известна [174]. Причём в силоксанах с концевыми триметилсилокси-звеньями, например, в триметилсилилсиликате, координация платины может осуществляться как по трём разным молекулам триметилсилилсиликата, так и по двум молекулам [91, 92]. Очевидно, что шестикоординационные молекулы должны быть более устойчивыми (рис. 11).



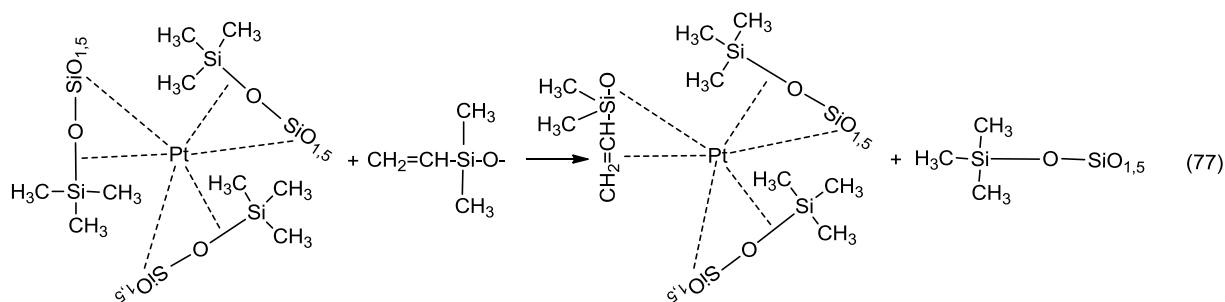
**Рисунок 11.** Комплекс  $\text{Pt}^0$  с силоксанами с концевыми триметилсилокси-группами.

С целью подтверждения гипотезы о высокой эффективности и практической значимости комплексов  $\text{Pt}^0$  с силоксанами в реакции

гидросилилирования, платину, полученную восстановлением гексагидрата платинохлористоводородной кислоты этанолом, смешивали с триметилсилилсиликатом с таким расчётом, чтобы содержание  $Pt^0$  составляло 0,2146 г на 100 г силиката [175]. Такой катализатор испытывали в реакции гидросилилирования на смеси винилсодержащих полисилоксанов с гидридсилоксанами без наполнителя (компаунд СИЭЛ 159-230) и с наполнителем (компаунд СИЭЛ 159-191). В отличие от КСп и КК, отверждение вышеуказанных смесей происходит при более высоких температурах, например, 180°C. Предложенный нами катализатор даёт возможность внести его в систему на стадии подготовки композиции, тем самым сделать эти композиции однокомпонентными вплоть до окончательного отверждения, что очень удобно для их применения. Наноразмерные частицы  $Pt^0$  распределяются в триметилсилилсиликате равномерно и высаживание платины из смолы при длительном хранении не наблюдается. Немаловажным фактором является полное отсутствие летучих и других примесей, которые могут подавлять реакцию присоединения.

В качестве стабилизаторов наноразмерных частиц платины можно использовать различные силикаты. Например, нами с успехом апробированы метилдифенилсилилсиликат и диметилфенилсилилсиликат.

Следует отметить, что свежеприготовленная композиция, в отличие от выдержанной в течение недели, отверждается не полностью при 180°C за 30 минут. По литературным данным в комплексах платины возможен обмен лигандов. По этой причине с течением времени становится вероятной частичная переориентация  $Pt^0$  от  $d_{\pi}-p_{\pi}$  – связей силоксановых групп на  $p_{\pi}-p_{\pi}$  – связи  $CH_2=CH$ -группы, находящиеся в составе силиконовых каучуков, по схеме (77). Образующийся смешанный комплекс и участвует в дальнейшем в реакции гидросилилирования винилсилоксанов с  $\equiv SiH$  группой гидридсодержащих силиконов.



Такую же высокую активность проявлял описанный катализатор, подготовленный нами из триметилсилилсиликата и Pt<sup>0</sup>, выделенной после дегидроконденсации фенил(метил)силанов катализатором Спайера [176].

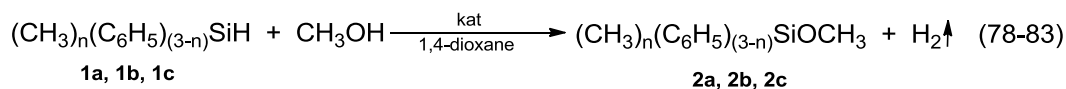
Смешивание H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, полученной по реакции (68), с триметилсилилсиликатом привело к полной полимеризации этой системы. Это ещё раз подтверждает, что H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> вызывает элиминирование метильных групп в триметилсилильных фрагментах по реакции (64) с выделением метана и образованием хлорсилановых фрагментов и их последующую поликонденсацию. Это исключило возможность использования Pt<sup>II</sup> в *QM*-смолах для катализа гидросилилирования.

Таким образом, проведёнными исследованиями установлено, что комплексы Pt<sup>0</sup> являются перспективными катализаторами гидросилилирования, отличающимися высокой стабильностью. При этом наноразмерные частицы Pt<sup>0</sup>, полученные восстановлением H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O этанолом, образуют с триметилсилилсиликатом устойчивый комплекс, являющийся эффективным катализатором гидросилилирования при высоких температурах.

### 3. Дегидроконденсация фенил(метил)гидридсиланов.

КСп и КК при хранении постепенно теряют свою активность в реакции гидросилилирования. С целью практического применения таких катализаторов нами изучена [176-180] важная в прикладном отношении реакция дегидроконденсации фенилсодержащих гидридсиланов (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3-n</sub>SiH (**1a-c**, здесь и далее **a** n = 2; **b** n = 1; **c** n = 0) стехиометрическим количеством метанола при температуре 45-50°C в присутствии платиновых катализаторов КСп и КК в

среде растворителя 1,4-диоксана, необходимого для гомогенизации реакционной массы, протекающая по схеме:



где в реакциях (78-80) применяли КСп 4-х годичной выдержки, в реакции (81) – КСп свежеприготовленный, в реакции (82) использовали КК, а в реакции (83) – платиновую чернь.

Изменение концентрации гидридсиланов  $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{SiH}$  в ходе процессов (78-80) контролировали методом спектроскопии ЯМР (табл. 2). Остаточное количество гидридсиланов рассчитывали по интегральным интенсивностям соответствующих им резонансов сигналов групп  $\equiv\text{SiH}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ .

**Таблица 2.** Конверсия арил(алкил)гидридсиланов  $(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}\text{SiH}$  (**1a-c**) во времени по реакциям (78-80), измеренное по сигналу резонанса  $\equiv\text{SiH}$  в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  при использовании КСп 4-х годичной выдержки.

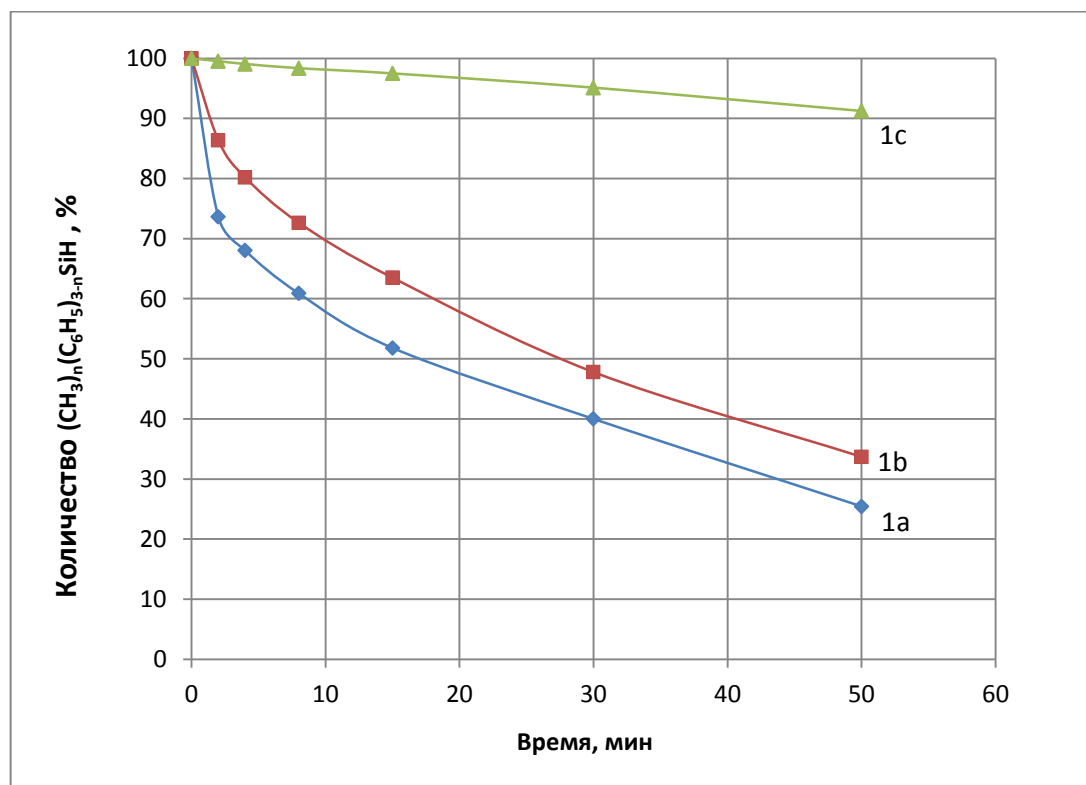
Соединение Время реакции $\tau$ , мин	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$ , % ( $\delta = 4.43$ м.д.)	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ , % ( $\delta = 4.98$ м.д.)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ , % ( $\delta = 5.54$ м.д.)
0	0	0	0
2	26,39	13,62	0,46
4	31,97	19,80	0,93
8	39,11	27,35	1,63
15	48,19	36,50	2,50
30	60,00	52,21	4,87
50	74,55	66,31	8,75
280	98,95	94,87	16,08

Анализ полученных результатов (табл. 2) показывает, что активности исходных арил(алкил)гидридсиланов  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$  и  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$  к

метоксилированию близки между собой, что согласуется с литературными данными [126]. Если сравнить эффективные отрицательные заряды на атоме водорода у триарилсилана  $(C_6H_5)_3SiH$  и у арил(алкил)гидридсиланов  $(CH_3)_2C_6H_5SiH$  и  $CH_3(C_6H_5)_2SiH$ , которые составляют значения -0.16, -0.19 и -0.17 соответственно, то реакционная способность триарилсилана также должна быть близка к таковой для метилсодержащих соединений. В действительности, как видно из экспериментальных данных (рис. 12, табл. 2), при дегидроконденсации трифенилсилана метанолом его активность намного ниже таковой для моно- и дифенилпроизводных:



Например, если в реакционной массе за 8 минут реагенты  $(CH_3)_2C_6H_5SiH$  и  $CH_3(C_6H_5)_2SiH$  алкоксилировались на 39% и 27% соответственно (рис. 12), то трифенилсилан реагировал всего лишь на 1,6%.



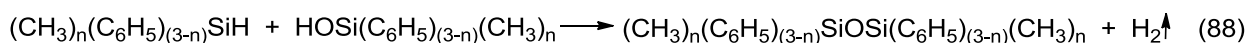
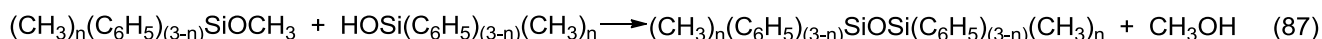
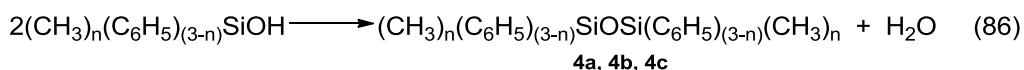
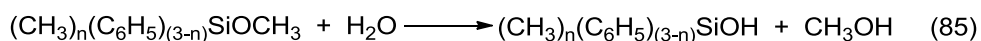
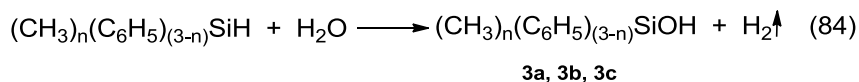
**Рисунок 12.** Конверсия арил(алкил)гидридсиланов **1a-c** во времени, измеренная по сигналу резонанса  $\equiv SiH$  в спектрах ЯМР  $^1H$ .



Такая низкая реакционная способность трифенилсилана обусловлена, очевидно, не наименьшим значением отрицательного заряда на атоме водорода, а значительными стерическими препятствиями трёх фенильных заместителей.

По истечении этого же времени активность  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$  и  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$  снижается (рис. 12), так как часть  $\text{Pt}^{\text{II}}$  в составе катализатора Спайера в условиях реакции (78-80) восстанавливается до  $\text{Pt}^0$  и переходит в гетерофазу в виде платиновой черни. Это визуально наблюдали по постепенному окрашиванию реакционной массы в зеленоватый цвет и появлению в ней мелкодисперсных частиц чёрного цвета [181].

За 4,5 ч дегидроконденсация диметилфенил- и дифенилметил-силанов метанолом достигала 98,95% и 94,87% (табл. 2) соответственно, а образование соответствующих алкоксисиланов останавливалось на значениях 88,39% и 76,29% (табл. 3). Это связано с тем, что  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$  и  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$  вступают реакцию дегидроконденсации с остаточной водой [140], содержащейся в растворителе и гидратированной в платинохлористоводородной кислоте, а образовавшиеся алкоксисиланы гидролизуются с образованием силанолов **3a** и **3b** по реакциям (84, 85). Они в дальнейшем подвергаются гомо- (86) и гетеро- (87) конденсации [182], а также дегидроконденсации с образованием симметричных дисилоксанов **4a** и **4b** по реакции (88). Следует отметить, что в этих же условиях реакции максимальная конверсия трифенилсилана **1c** составила всего 16,08% (табл. 2).



Достижение более высокой степени дегидроконденсации трифенилсилана стало возможным при увеличении количества метанола в 3 раза, а количества

катализатора в 5 раз и повышении температуры до 60°C. По истечении 9 ч это привело к образованию 26,08% трифенилметоксисилана и 1,5% трифенилсиланола (табл. 3). При дальнейшем перемешивании состав реакционной массы не изменялся, кроме заметного укрупнения частиц платиновой черни в ней. После дополнительного введения свежего катализатора (1/2 от вторичного) реакция с выделением водорода возобновилась. Таким образом, удалось достигнуть выхода трифенилметоксисилана 85,50% и трифенилсиланола 9,98% (табл. 3). В продуктах реакции не обнаружен гексафенилдисилоксан **4c**, так как трифенилсиланол в данных условиях дегидроконденсации стабилен и не подвергается конденсации по уравнениям (86) и (87). Состав продуктов определяли по интегральным интенсивностям соответствующих резонансов сигналов атомов кремния в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [183].

Как видно из таблицы 3 в составе продуктов реакции (82) нами не обнаружен диметилтетрафенилдисилоксан. Это объясняется, по-видимому, тем, что КК не катализирует реакции дегидроконденсации дифенилметилгидридсилана дифенилметилсиланолом (88), а также гомо- (86) и гетеро- (87) конденсацию группировок  $\equiv\text{SiOH}$  и  $\equiv\text{SiOMe}$ , так как имеет нейтральную среду.

**Таблица 3.** Конечный состав продуктов реакции дегидроконденсации (78-83), определённый методом спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$ .

Продукт Реакция	$(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{(3-n)}\text{SiH}$ % масс. $\delta_{\text{Si}}$ , М.Д.	$(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{(3-n)}\text{SiOMe}$ % масс. $\delta_{\text{Si}}$ , М.Д.	$(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{(3-n)}\text{SiOH}$ % масс. $\delta_{\text{Si}}$ , М.Д.	$[(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{(3-n)}\text{Si}]_2\text{O}$ % масс. $\delta_{\text{Si}}$ , М.Д.
78	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}$ <u>8,30</u> -16,75	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOCH}_3$ <u>88,39</u> 8,81	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOH}$ <u>1,99</u> 4,08	$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}]_2\text{O}$ <u>1,32</u> -1,39
79	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ <u>16,81</u> -17,16	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$ <u>76,29</u> -0,97	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$ <u>2,97</u> -4,42	$[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$ <u>3,92</u> -9,36
80	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ <u>93,05</u> -17,49	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_3$ <u>6,95</u> -10,84	0	0
80*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ <u>72,42</u> -17,41	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_3$ <u>26,08</u> -10,79	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ <u>1,50</u> -13,26	0
80**	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ <u>4,52</u> -17,60	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_3$ <u>85,50</u> -10,85	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ <u>9,98</u> -14,09	0
81	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ <u>17,87</u> -17,57	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$ <u>76,59</u> -0,97	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$ <u>2,78</u> -4,42	$[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$ <u>2,76</u> -9,36
82	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ <u>18,68</u> -17,66	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$ <u>76,61</u> -1,49	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$ <u>4,70</u> -5,67	0
83	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ <u>42,05</u> -17,66	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$ <u>49,55</u> -1,34	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$ <u>6,65</u> -5,60	$[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$ <u>1,75</u> -9,81

Примечания: \* - после дополнительного добавления метанола, катализатора и увеличения температуры. \*\* - после второго дополнительного введения катализатора.

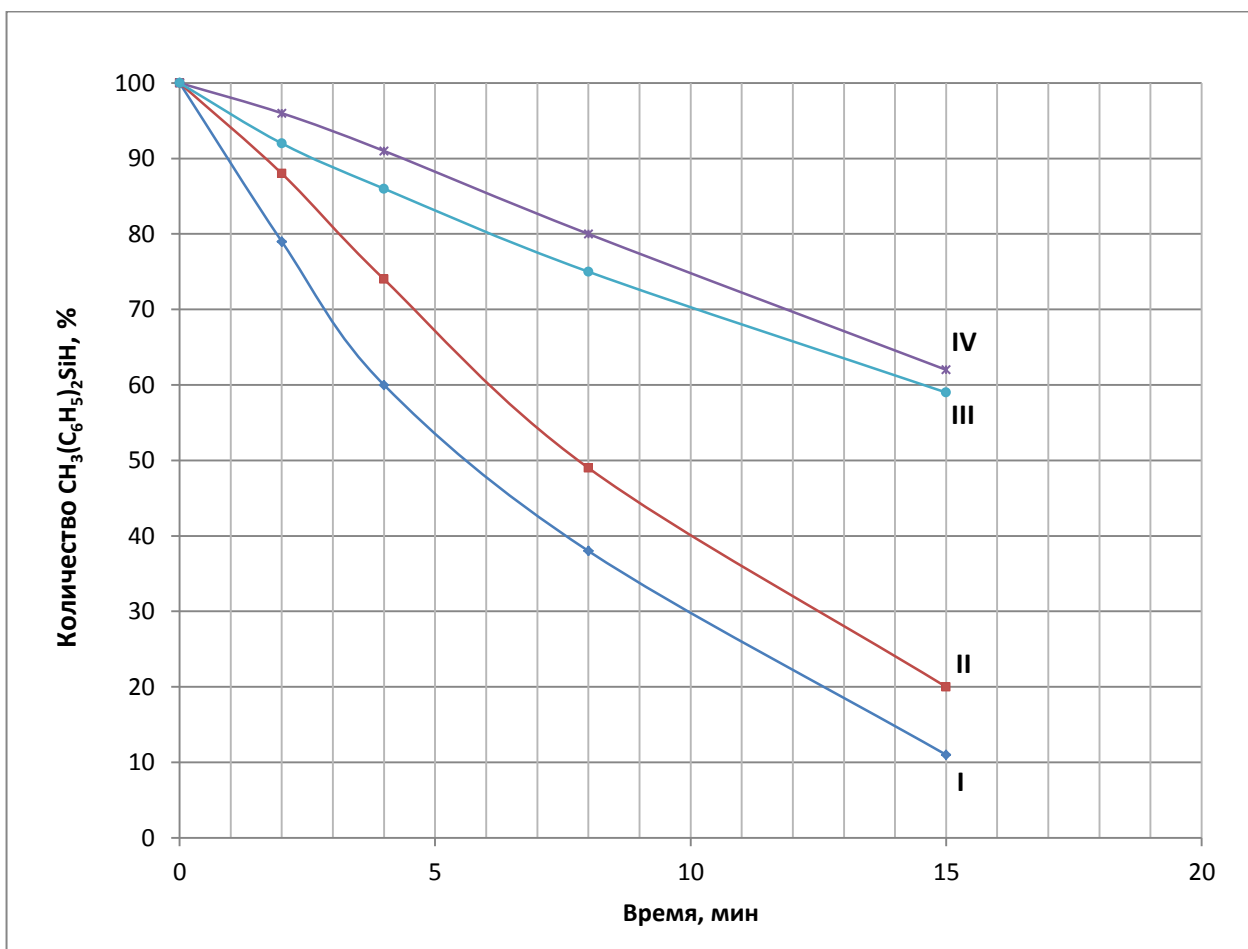
В дальнейшем исследование было направлено на определение каталитической активности Pt различных валентностей в реакциях

дегидроконденсации, используя  $Pt^{IV}$  - свежеприготовленный КСп в реакции (81);  $Pt^{II}$  - КСп 4-х годичной выдержки в реакции (79);  $Pt^0$  - мелкодисперсную металлическую платину (чернь) в схеме (83), выделенную из состава продуктов реакций (78-80);  $Pt^0$  – КК в реакции (82), полученный в лабораторных условиях согласно патенту [87].

Как видно из кинетических кривых, измеренных для дифенилметилсилана и приведённых на рис. 13, наибольшей активностью обладает КСп 4-х годичной выдержки (в нём 87%  $Pt^{II}$  и 13%  $Pt^{IV}$ ), а наименьшей платиновая чернь. Так, например, спустя 15 минут в реакционной массе остаётся непрореагировавшим арил(алкил)гидридсилана: 11% - при использовании КСп 4-х годичного, взятого в пересчёте на чистую Pt в количестве 0,003г/моль  $\equiv SiH$ ; 19% - при использовании КСп свежеприготовленного (0,003г Pt/моль  $\equiv SiH$ ); 59% - при использовании КК (0,004г Pt/моль  $\equiv SiH$ ); 62% - в случае применения платиновой черни (0,18г Pt/моль  $\equiv SiH$ ). Несмотря на то, что и в платиновой черни, и в составе КК платина имеет валентность «0», они проявляют разную активность. Скорей всего это связано с тем, что КК работает в гомогенной фазе и равномерно распределяется в реакционной массе, а платиновая чернь образует с реакционной массой гетерогенную систему.

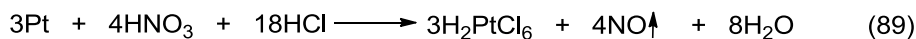
При сравнении кривых I и II (рис. 13) видно, что по истечении 8 минут с начала реакции скорости расходования дифенилметилгидридсилана выравниваются. Это может происходить только при ускоренном восстановлении  $Pt^{IV}$  до  $Pt^{II}$  в составе свежеприготовленного катализатора во время дегидроконденсации, и замедленном процессе восстановления  $Pt^{II}$  до  $Pt^0$  в составе обоих КСп, что в итоге приводит к выравниванию содержания  $Pt^{II}$  и  $Pt^0$  в составе обоих катализаторов.

Из рис. 13 видно, что наименьшую активность в реакции дегидроконденсации гидридсиланов со спиртами проявляют частицы платиновой черни. Это снова убеждает нас в правильности выбора наноразмерных частиц платины в качестве высокоселективного катализатора гидросилилирования.

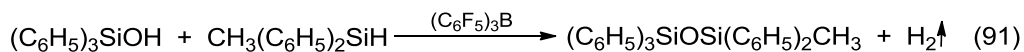
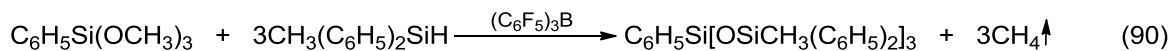


**Рисунок 13.** Кинетика реакции дегидроконденсации диметилгидридсилана метанолом под действием катализаторов с Pt разной валентности, где 1 – Катализатор Спайера 4-х годичной выдержки (87% Pt<sup>II</sup> и 13% Pt<sup>IV</sup>); 2 – Катализатор Спайера свежеприготовленный (Pt<sup>IV</sup>); 3 – Катализатор Карстедта (Pt<sup>0</sup>); 4 – платиновая чернь (Pt<sup>0</sup>).

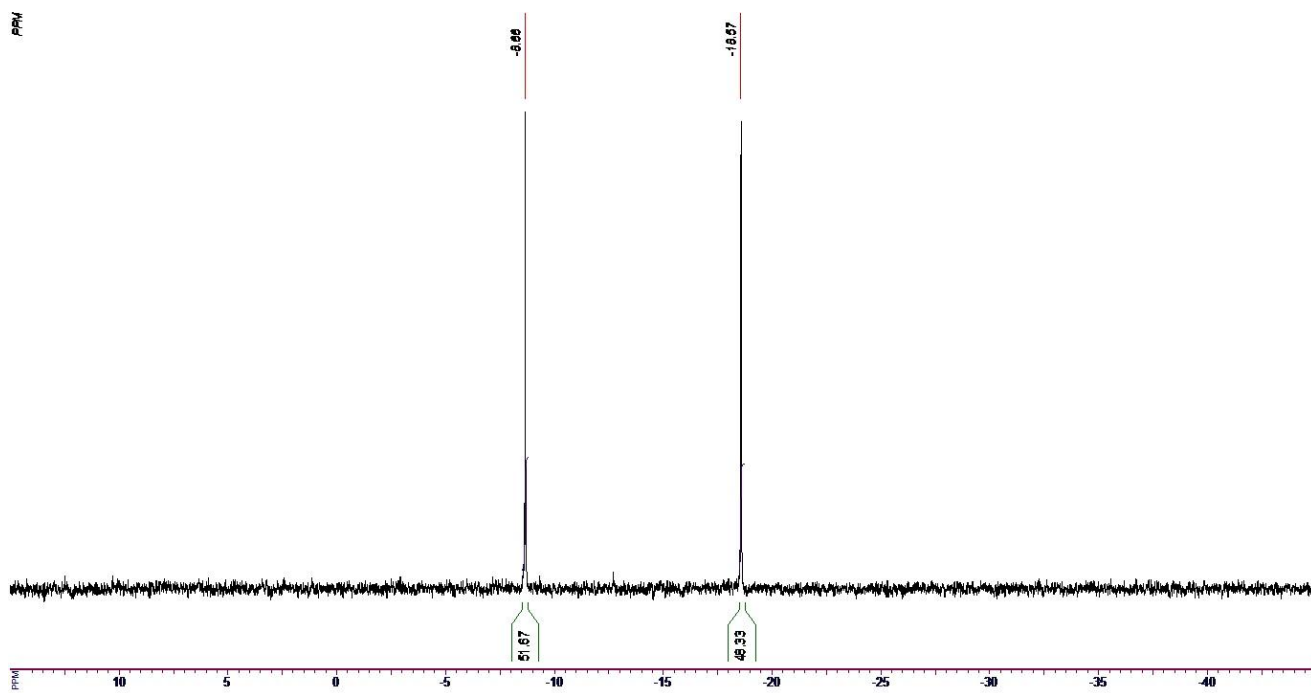
Поэтому платину, выделенную в виде черни, после стабилизации частиц в триорганосилилсилкатах, мы использовали в реакции гидросилилирования. Вместе с тем, крупнодисперсную платиновую чернь обрабатывали «царской водкой» по уравнению (89) и после высушивания получали платинохлористоводородную кислоту, которую использовали для подготовки КСп и КК.



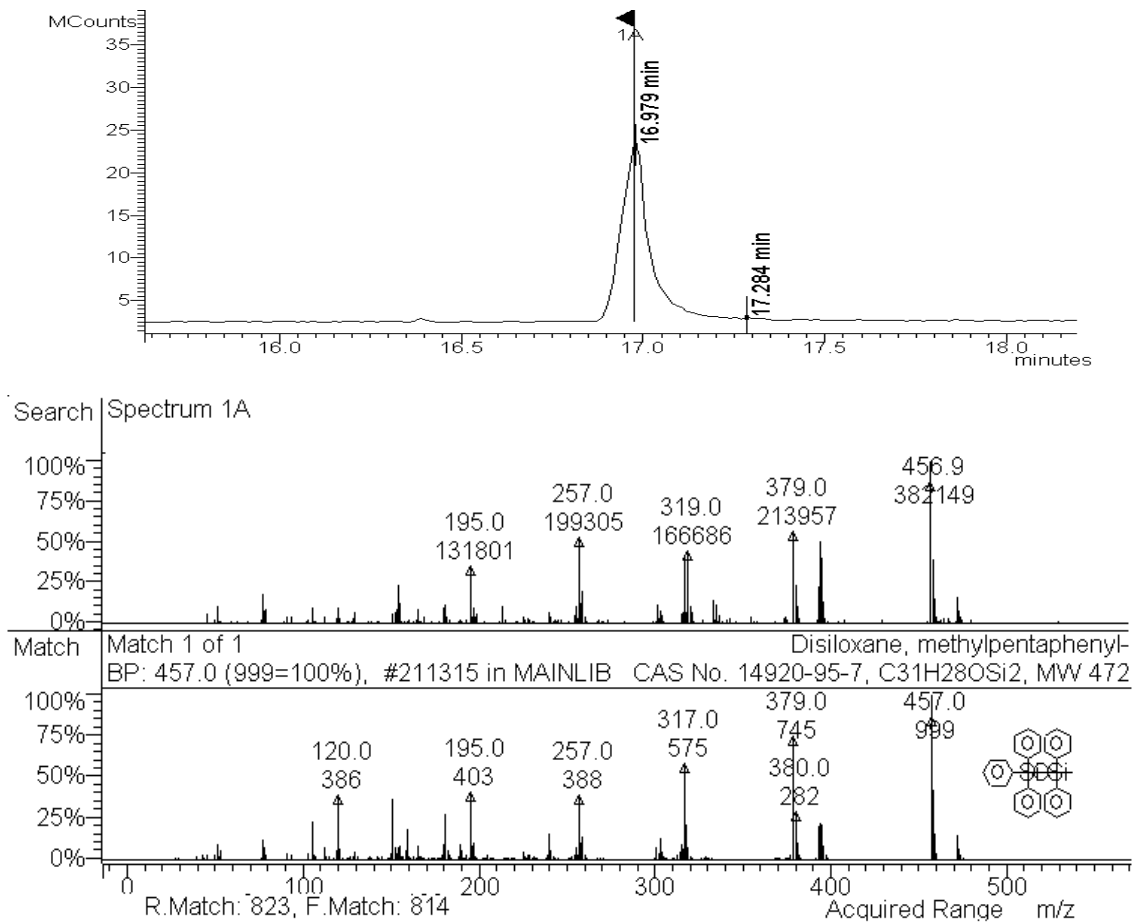
Очень практичным и эффективным оказалось применение трис(пентафторфенил)борана в качестве катализатора дегидроконденсации метил(фенил)гидридсиланов с алкокси- (90) или гидрокси- (91) органосиланами.



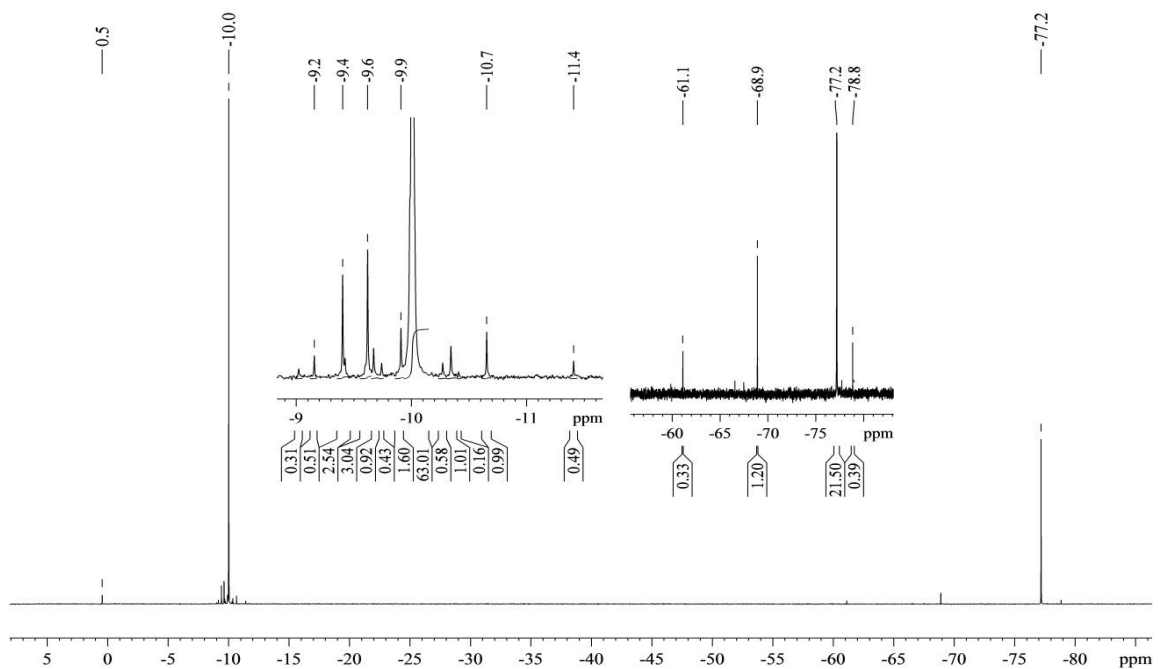
В обоих случаях катализатор проявляет исключительную селективность, что приводит к образованию только трис-(дифенилметилсилокси)фенилсилана по реакции (90) с выходом 93,5% и несимметричного метилпентафенилдисилоксана по уравнению (91) с выходом 95,5%, что подтверждают анализы спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , ГЖХ и ГХ-МС (рис. 14-17).



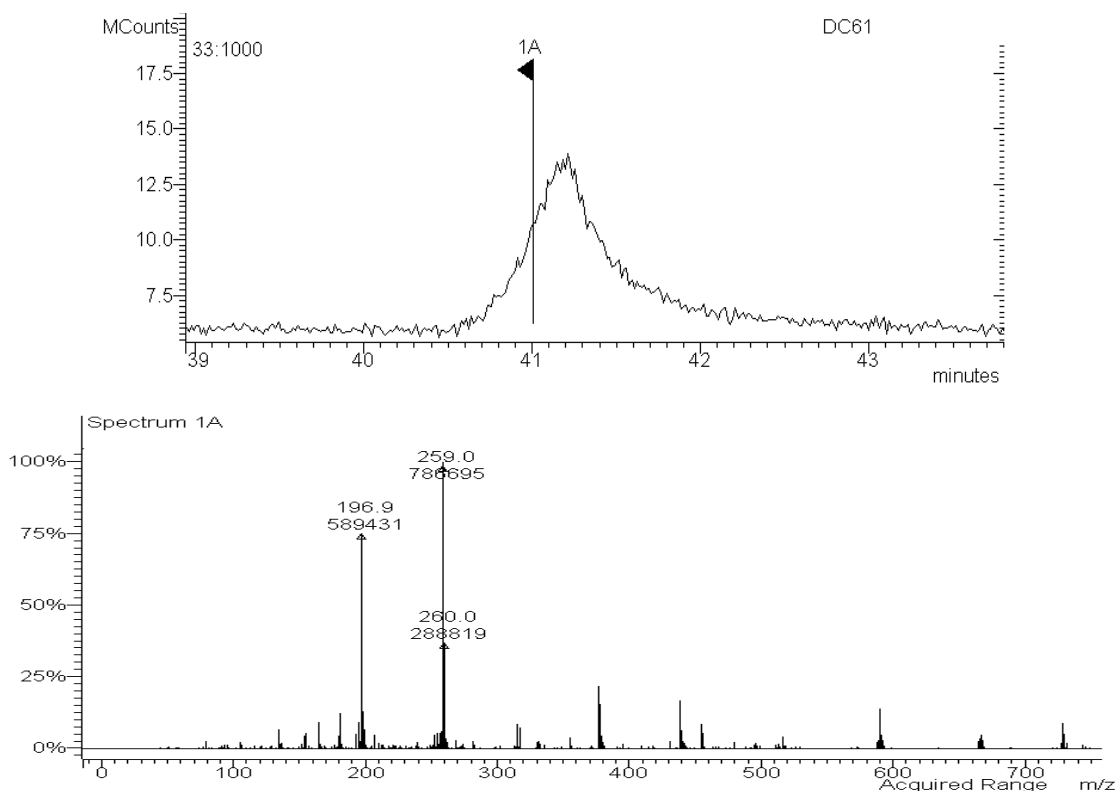
**Рисунок 14.** Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  метилпентафенилдисилоксана ( $\delta = -8,7$  м.д. для  $\text{MePh}_2\text{SiO}_{0,5}$ ;  $\delta = -18,6$  м.д. для  $\text{Ph}_3\text{SiO}_{0,5}$ ).



**Рисунок 15.** Масс-хроматограмма и масс-спектры метилпентафенилдисилоксана, полученного по реакции (91) и из библиотеки масс-спектров *NIST 11*.

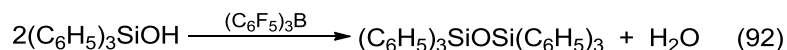


**Рисунок 16.** Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si трис-(дифенилметилсилокси)фенилсилана ( $\delta = -10,0$  м.д. для  $\text{MePh}_2\text{SiO}_{0,5}$ ;  $\delta = -77,2$  м.д. для  $\text{PhSiO}_{1,5}$ ).



**Рисунок 17.** Масс-хроматограмма и масс-спектр трис-(диметилметилсилокси)фенилсилана.

Гексафенилдисилоксан, в продуктах реакции (91) обнаружен не был, хотя возможность его образования по реакции (92) теоретически не исключается.



#### **4. Ацидогидролитическая поликонденсация алкокси-силанов и силоксанов.**

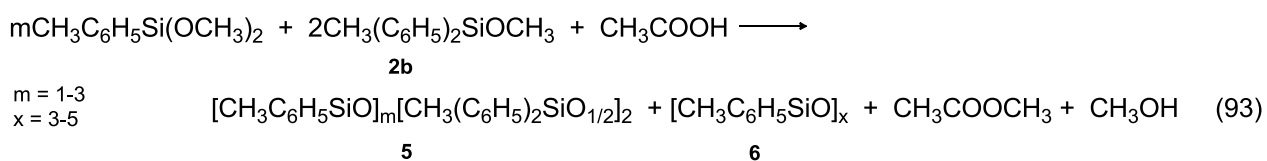
Алкокисиланы **2a-c**, полученные дегидроконденсацией метил(фенил)гидридсиланов **1a-c**, можно применять в синтезе олигометилфенилсилоксанов с концевыми метилфенильными силокси-группами.

До сих пор для синтеза таких олигомеров широко использовали основные катализаторы - сильные основания, такие как NaOH, KOH и т.д. Эти катализаторы очень активны в процессе перестраивания силоксановой цепи, что приводит к

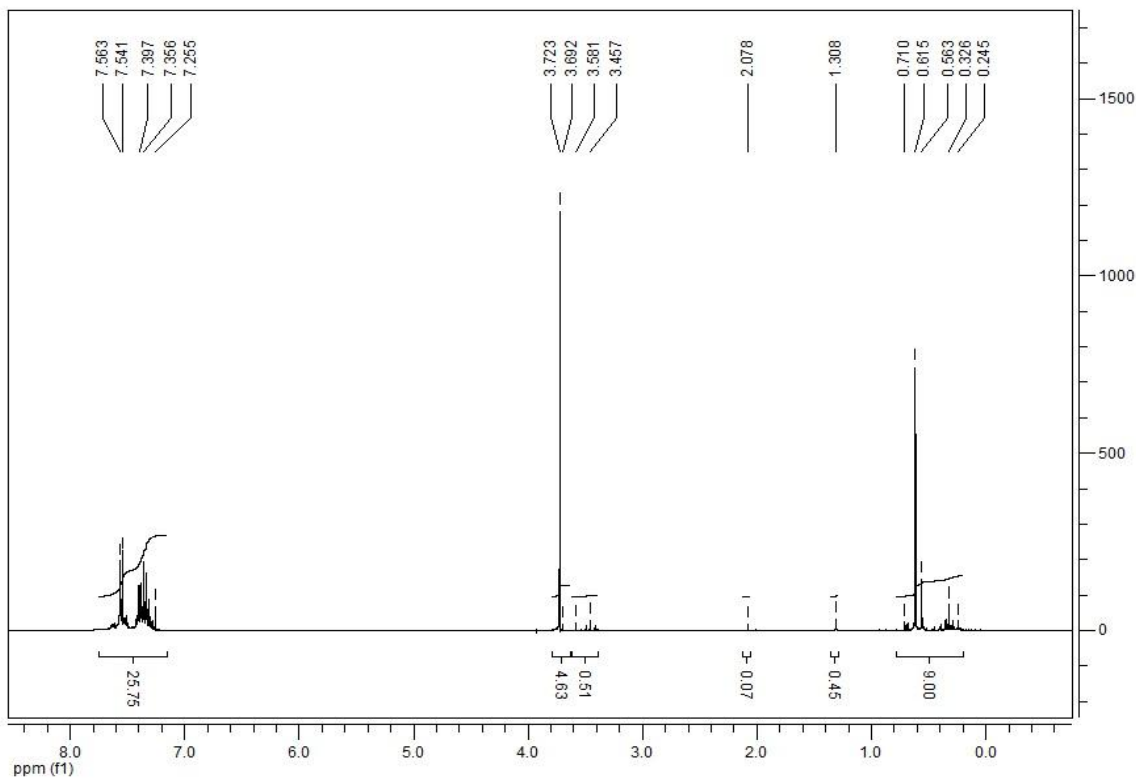


получению олигомеров различного состава и структуры. Чтобы получить олигомеры заданного состава мы применили метод АГПК алкоксисиланов [184] под действием каталитического количества сильных кислот.

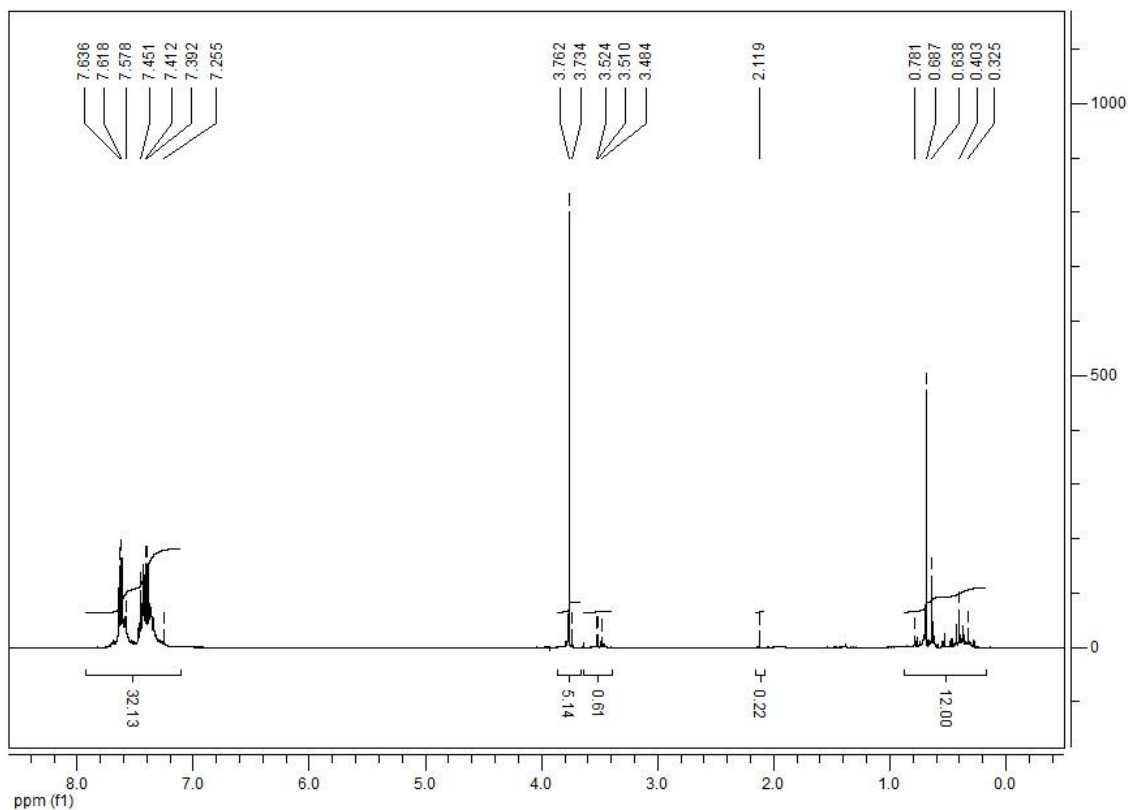
Так, для получения олигометил(фенил)силоксанов  $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]_2[\text{MePhSiO}]_m$ , **5**, проводили АГПК метилфенилдиметоксисилана (МФДМОС)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  с продуктом  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$ , **2b**, [185, 186] по схеме (93):



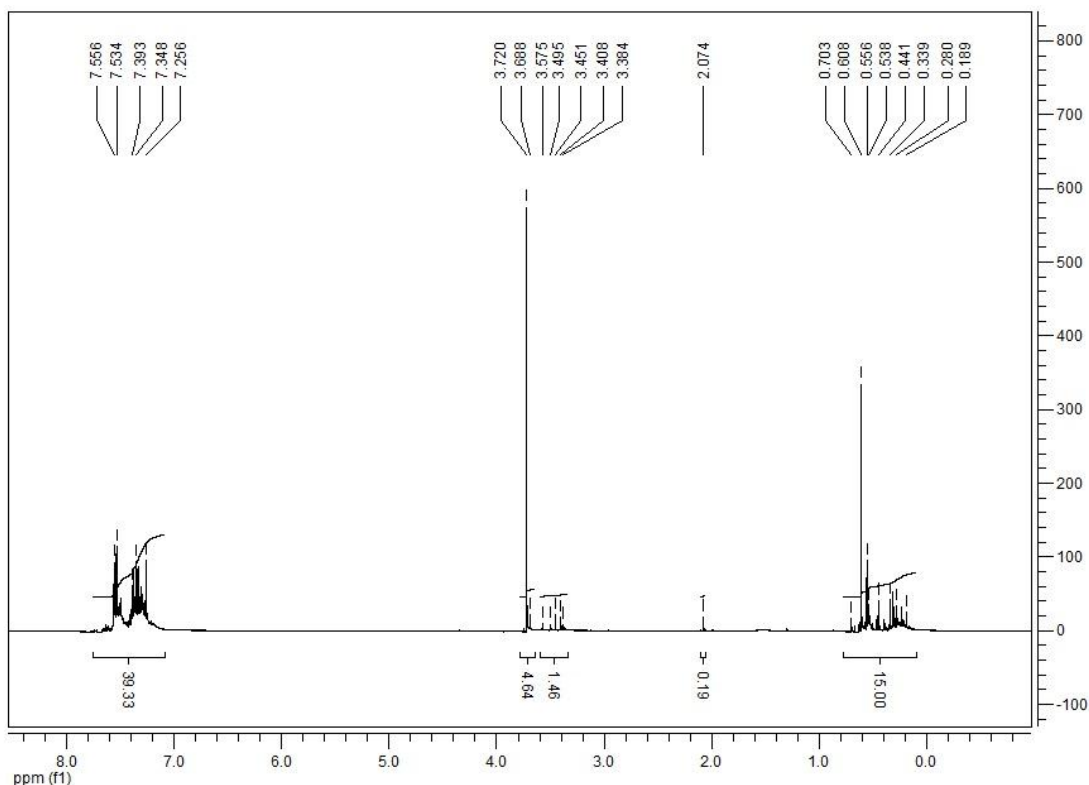
Продукты реакции (93) исследовали спектроскопией ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  и методом ГЖХ. Сохранение соотношения интегральных интенсивностей протонов фенильных и метильных групп в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  исходной и конечной реакционных смесей равного 25:9 при  $m = 1$ ; 30:12 при  $m = 2$ ; и 35:15 при  $m = 3$  (рис. 18-20), свидетельствует о соответствии соотношениям этих групп в 1,1,3,5,5-пентафенил-1,3,5-триметилтрисилоксане (*MDM*)  $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]_2[\text{MePhSiO}]$ , 1,1,3,5,7,7-гексафенил-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксане (*MDDM*)  $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]_2[\text{MePhSiO}]_2$  и 1,1,3,5,7,9,9-гептафенил-1,3,5,7,9-пентаметилпентасилоксане (*MDDDM*)  $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}_{0,5}]_2[\text{MePhSiO}]_3$ , а также подтверждает их стехиометрическое участие в реакции АГПК. Достижение заданной степени конденсации продуктов реакции подтверждается обнаружением в спектрах лишь следовых количеств метокси-групп [187].



**Рисунок 18.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов АГПК  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  с  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$  при  $m = 1$ .



**Рисунок 19.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов АГПК  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  с  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$  при  $m = 2$ .



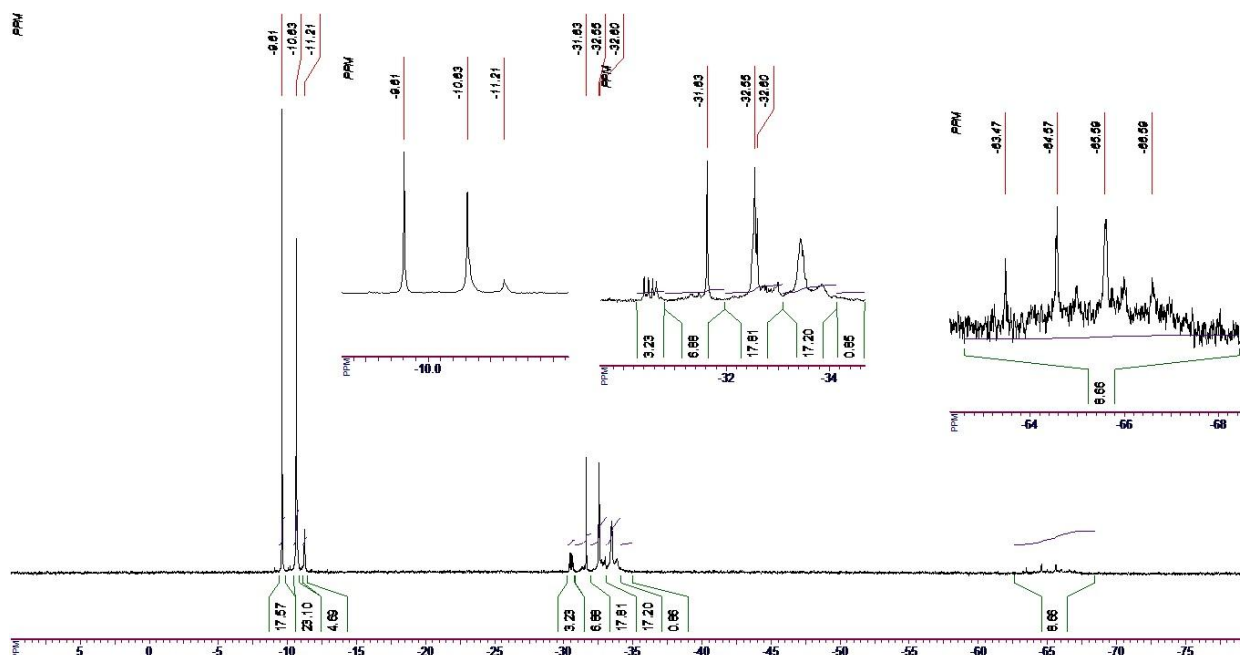
**Рисунок 20.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов АПК  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  с  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$  при  $m = 3$ .

Спектроскопия ЯМР  $^{29}\text{Si}$  позволила установить состав продуктов **5** и **6** по количественному соотношению силокси-звеньев в них. С увеличением  $m$  от 1 до 3 количество диметилтетрафенилдисилоксана уменьшается, соответственно образование олигомеров **5** увеличивается. Скорее всего, это объясняется тем, что уменьшение концентрации дифенилметилметоксисилана в реакционной массе приводит к снижению вероятности их конденсации между собой.

Анализы ГЖХ и ГХ-МС (табл. 4) продуктов **5** подтвердили, что дифенилметилметоксисилан в условиях АПК по уравнению (93) подвергается гомоконденсации с образованием 1,3-диметилтетрафенилдисилоксана (*ММ*). При  $m = 1$  его выход наибольший. А при  $m = 2$  увеличивается выход продукта *МДМ*, и составляет 50% (рис. 21).

**Таблица 4.** Состав продуктов АГПК  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  и  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$ , определённый на основе данных ГЖХ и ГХ-МС.

m	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	$[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}$	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_3$	MDM	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_4$	MDDM	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}]_5$	MDDDM
1	2,95	47,11	3,16	39,94	4,19	0,98	1,67	-
2	1,20	23,44	4,53	50,39	8,51	2,90	1,38	7,65
3	0,82	15,09	4,20	50,62	14,33	5,02	2,00	7,92



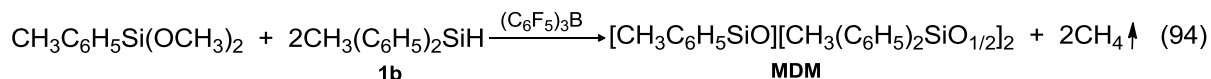
**Рисунок 21.** Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  продуктов АГПК  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  с  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$  при  $m = 2$ .

Результаты, полученные в ходе выполнения вышеуказанных исследований, использовали для получения жидкости ФМ-1 методом АГПК метилфенилдиметоксисилана и дифенилметилметоксисилана на опытной установке ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», что подтверждает акт о внедрении от 18.10.2022г (см. Приложение).

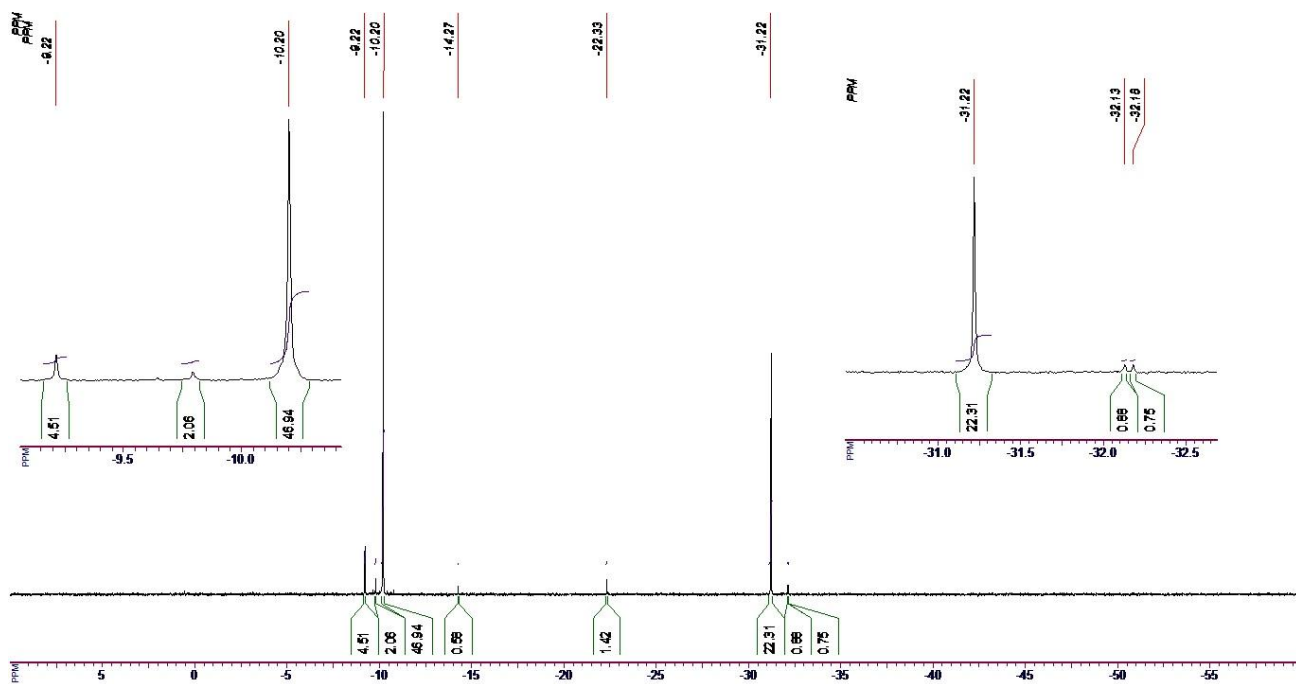
Как описано выше, ранее мы убедились, что трис(пентафторфенил)боран является высокоселективным катализатором реакции дегидроконденсации

алкокси- и гидроксисиланов с гидридсиланами с выделением алканов и воды, соответственно.

Учитывая это, дифенилметилсилан обрабатывали МФДМОС в присутствии каталитических количеств трис(пентафторфенил)борана по реакции (94):



Выход продукта *MDM*, найденный по анализу ГЖХ составил 77,7%, что в 1,5 раза выше, чем полученный методом АГПК (93). Он же, вычисленный по интегральным интенсивностям спектра ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , был ещё выше и составлял 91% (рис. 22). Такая разница, скорее всего, объясняется термической деструкцией *MDM* в условиях ГЖХ и ГХ-МС, что подтверждается постоянным присутствием 1-2% дифенила на хроматограмме продуктов реакции.



**Рисунок 22.** Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  продукта *MDM*.

Соотношение протонов фенильных и метильных групп, найденных по интегральным интенсивностям соответствующих химических сдвигов на спектре

ПМР, соответствует расчётному, и равен 2,8 (рис. 23). Практически полное отсутствие химических сдвигов  $\text{H-Si}\equiv$  и  $\text{H}_3\text{COSi}\equiv$  подтверждает полную конверсию силана **1b** и МФДМОС с образованием продукта *MDM*.

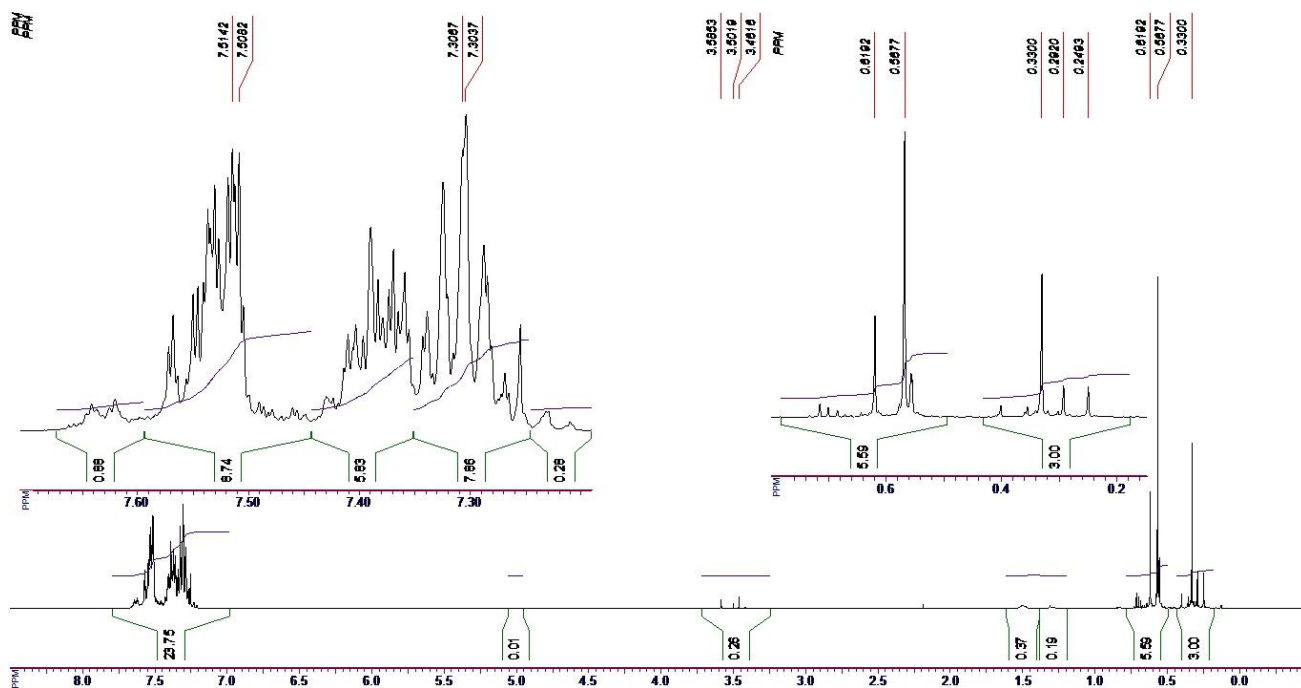
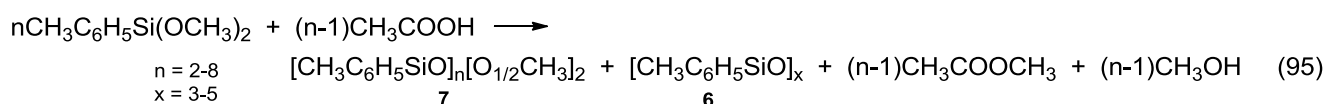


Рисунок 23. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  продукта *MDM*.

Также для синтеза высших олигомеров с концевыми фенил(метил)силокси-группами метилфенилсилоксанового ряда использовали реакцию дегидроконденсации гидридсиланов **1a-c** с  $\alpha,\omega$ -диметоксиолигометилфенилсилоксанами **7** ( $n = 2\div 8$ ).

Для получения таких олигомеров с заданной степенью конденсации, т.е. заданной молекулярной массой, была проведена частичная АГПК МФДМОС по уравнению (95), катализируемая серной кислотой [187]:



Задаваемая степень конденсации от 50% до 87,5%, рассчитана по формуле (1),

$$\alpha_{\text{заданная}} = \frac{f \cdot n_{\text{заданное}} - 2}{f \cdot n_{\text{заданное}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где функциональность МФДМОС ( $f$ ) достигалась регулированием молярного соотношения уксусной кислоты и алкоксисилана [184].

Состав продуктов реакции изучали методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ , ГЖХ и ГХ-МС. В спектрах ПМР помимо сигналов метильной и фенильной групп, обнаружены сигналы протонов остаточных метокси-групп. Степени конденсации  $\alpha, \omega$ -диметоксиолигометилфенилсилоксана, рассчитанные по интегральным интенсивностям протонов фенильных групп по формуле (2), или протонов метильных групп по формуле (3), приведённые в таблице 5, показывают что фактическая степень конденсации не намного превышает теоритическую  $\alpha_{\text{заданная}}$ .

$$\alpha^{\text{Ph}} = 1 - \frac{m_1 \cdot I^{\text{MeO}}}{f \cdot m_2 \cdot I^{\text{Ph}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\alpha^{\text{Me}} = 1 - \frac{I^{\text{MeO}}}{f \cdot I^{\text{Me}}} \cdot 100\% \quad (3),$$

где  $m_1$  – количество протонов в группе  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $m_2$  – количество протонов в группе  $\text{CH}_3\text{O}-$ ;  $I^{\text{MeO}}$  – интегральная интенсивность сигнала протонов метокси-группы, рассчитанная по спектру ПМР;  $I^{\text{Ph}}$  – интегральная интенсивность сигнала протонов фенильной группы, рассчитанная по спектру ПМР;  $I^{\text{Me}}$  – интегральная интенсивность сигнала протонов метильной группы, рассчитанная по спектру ПМР.

**Таблица 5.** Степень конденсации  $\alpha, \omega$ -диметоксиолигометилфенилсилоксанов 7.

<b>n</b>	<b><math>\alpha_{\text{заданное}}, \%</math></b>	<b><math>\alpha^{\text{Si}}, \%</math></b>	<b><math>\alpha^{\text{Ph}}, \%</math></b>	<b><math>\alpha^{\text{Me}}, \%</math></b>
2	50,00	55,33	50,33	51,15
3	66,67	74,24	70,50	71,08
4	75,00	79,23	76,33	76,57
5	80,00	83,64	81,17	81,72
6	83,33	90,99	89,17	89,34
7	85,71	89,75	89,17	89,55
8	87,50	95,33	93,50	93,65

Степени конденсации, рассчитанные по интегральным интенсивностям сигналов в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , принадлежащих фрагментам  $[\text{MeO}(\text{Me})(\text{Ph})\text{SiO}_{0,5}]$

( $M^{OMe}$ ) и  $[Me(Ph)SiO]$  ( $D$ ), по формуле (4), близки к значениям, найденным по спектрам ПМР и заданным теоретически, показаны в таблице 5.

$$\alpha^{Si} = \left(1 - \frac{\Sigma(f \cdot I^{Si}) - 2 \cdot I^D - I^M}{\Sigma f \cdot I^{Si}}\right) 100\% \quad (4),$$

где  $I^{Si}$  – сумма интегральных интенсивностей фрагментов с функциональностью  $f$  в спектре ЯМР  $^{29}Si$ ;  $I^D$  – интегральная интенсивность фрагментов  $D$ ;  $I^M$  – интегральная интенсивность фрагментов  $M^{OMe}$ .

В таблице 6 представлен состав продуктов частичной АГПК МФДМОС, вычисленный на основе данных спектров ЯМР  $^{29}Si$ .

**Таблица 6.** Состав продуктов АГПК МФДМОС, определённый на основе данных спектров ЯМР  $^{29}Si$ .

<b>n</b>	<b>МФДМОС</b>	<b><math>M^{OMe}M^{OMe}</math></b>	<b><math>M^{OMe}D</math></b>	<b><math>D_n</math></b>
2	15,22	30,60	28,66	25,52
3	2,57	13,27	33,11	51,05
4	1,71	7,29	29,15	61,85
5	1,15	1,42	30,13	67,30
6	0,04	1,15	18,74	80,07
7	0,31	0,37	19,87	79,45
8	0	0,12	11,09	88,79

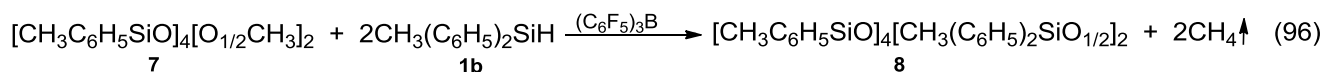
В таблице 7 представлен состав продуктов частичной АГПК метилфенилдиметоксисилана, вычисленный на основе данных ГЖХ и ГХ-МС. Данные методы не позволяют идентифицировать продукты с длиной силоксановой цепи более  $n = 6$ , в силу чего данные таблиц 6 и 7 не вполне коррелируют. Нужно отметить, что хроматографические методы анализа позволяют точнее определить содержание циклических соединений **6** ( $A_3$   $n = 3$ ;  $A_4$   $n = 4$ ;  $A_5$   $n = 5$ ).



**Таблица 7.** Состав продуктов АГПК МФДМОС, определённый на основе данных ГЖХ и ГХ-МС.

n	МФДМОС	M <sup>OMe</sup> M <sup>OMe</sup>	A <sub>3</sub>	M <sup>OMe</sup> DM <sup>OMe</sup>	A <sub>4</sub>	M <sup>OMe</sup> DDM <sup>OMe</sup>	A <sub>5</sub>	M <sup>OMe</sup> DDDM <sup>OMe</sup>	M <sup>OMe</sup> DDDDM <sup>OMe</sup>
2	3,62	29,10	8,17	20,88	5,55	13,72	1,61	3,11	2,79
3	2,53	16,27	1,82	20,76	10,72	21,75	3,00	10,80	2,31
4	2,38	11,37	0,91	13,73	16,81	19,44	6,97	16,27	10,48
5	2,08	11,76	0,41	16,19	11,49	15,44	8,77	14,61	11,23
6	0	4,64	0,34	10,54	43,31	7,03	17,75	8,01	7,59
7	0	3,99	0,40	9,03	42,16	10,62	17,73	8,63	7,02
8	0	1,10	0,82	2,36	52,23	2,34	27,74	1,90	2,25

Далее  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметоксиолигометилфенилсилоксаны были успешно использованы для синтеза  $\alpha$ ,  $\omega$ -ди(дифенилметилсилокси)олигометилфенилсилоксанов **8**. Для этого провели дегидроконденсацию дифенилметилсилана **1b** с олигомером **7** со средней степенью поликонденсации равной 76% ( $n=4$ ), полученным АГПК по реакции (95), под действием трис(пентафторфенил)борана (96) (рис. 24).



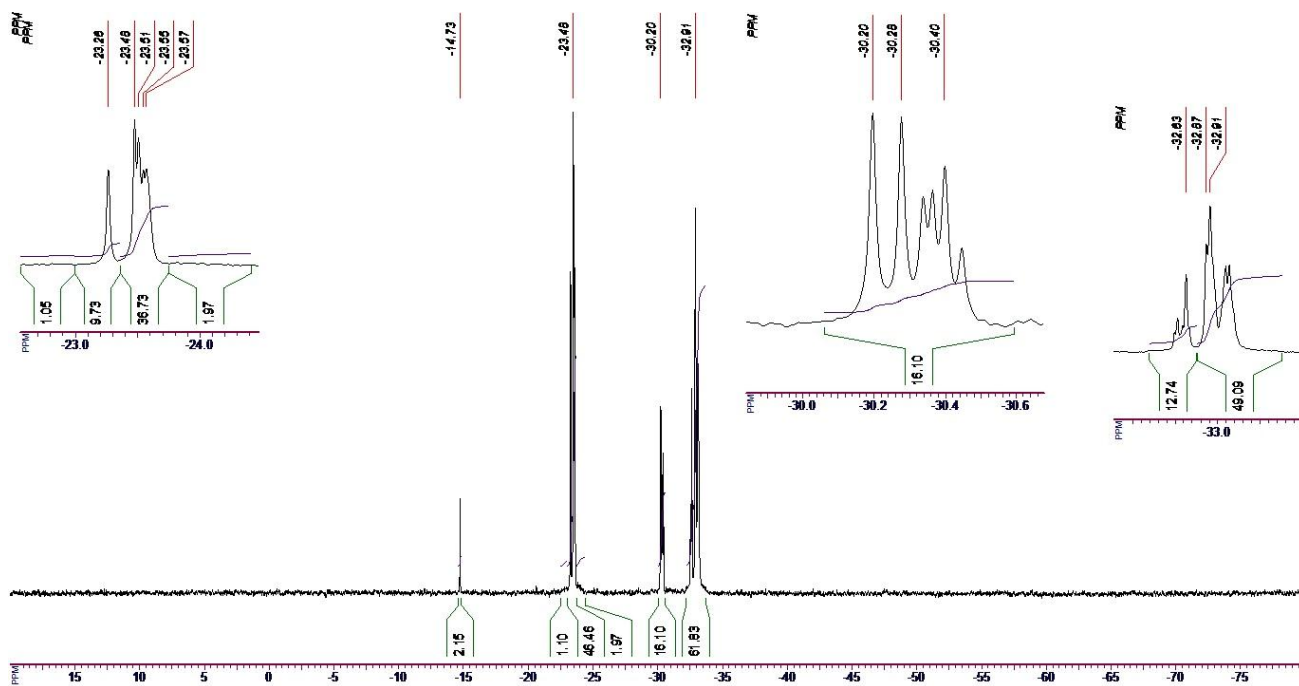


Рисунок 24. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  продуктов АГПК МФДМОС при  $n = 4$ .

Сравнительные анализы спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  продуктов реакции (95) и (96) подтвердили полное замещение метокси-групп на дифенилметилсилокси-группы и постоянство количества циклосилоксанов ( $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$ ), соответственно. Эти факты говорят о том, что силоксановый каркас в  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметоксиолигометилфенилсилоксанах в ходе реакции (96) не претерпевает никаких изменений, только соединение **2b** встает в  $\alpha$  и  $\omega$  положение этих силоксанов с выделением метана.

Таким образом, мы ещё раз убедились, что трис(пентафторфенил)боран является высокоселективным катализатором дегидроконденсации гидридсиланов с алкокси- и гидрокси-силоксанами и убеждены, что его высокая избирательность и селективность позволит в дальнейшем расширить его применение для синтеза разнообразных силоксанов различного состава и строения.

Результаты научных исследований проиллюстрированы схемой (рис. 25). С использованием  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  были изучены механизмы трансформаций гексагидрата платинохлористоводородной кислоты в спирте, высшем алкене и винилсилоксане, исследованы составы КК и КСп и их применение для синтеза

метил(фенил)алкоксисиланов под действием спирта на соответствующие гидридсиланы.

Гексагидрат платинохлористоводородной кислоты кипячением в этаноле трансформировали в наноразмерные частицы платины, которые смешали с *QM*-смолами и получили катализатор гидросилилирования, который успешно использовали для полимеризации систем, содержащих винил- и гидрид-силильные группы.

Метил(фенил)алкоксисиланы методом АГПК превратили в метил(фенил)олигосилоксаны, такие как метил(фенил)дисилоксаны, жидкости ФМ-1, ФМ-2, ПФМС с различной длиной силоксановой цепи и др.

С применением высокоселективного катализатора дегидроконденсации трис(пентафторфенил)борана из смеси различных алкокси- и гидрокси-силанов с гидридсиланами получили метил(фенил)олигосилоксаны заданного состава и строения с большими выходами.

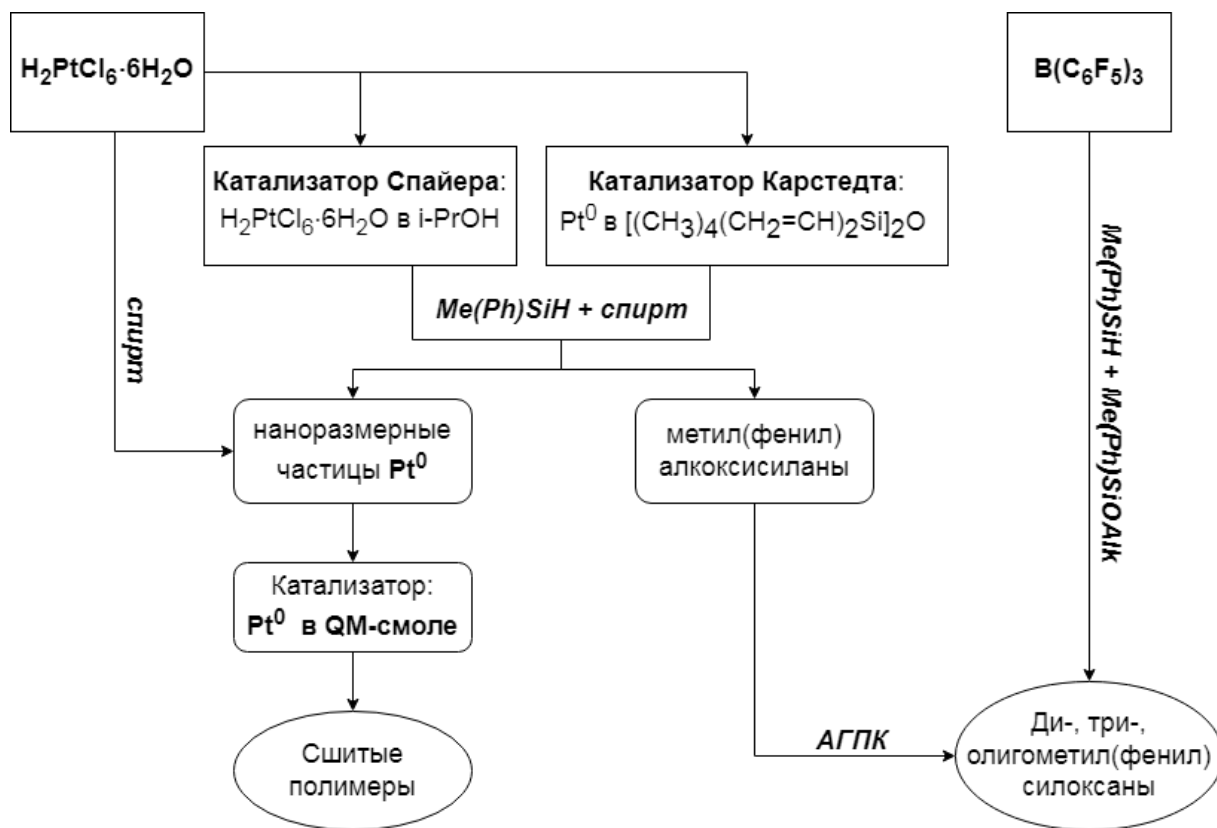


Рисунок 25. Схема, обобщающая результаты научной работы.

### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В экспериментах использовали следующие исходные вещества:

*Платинохлористоводородная кислота гексагидрат (IV)*  $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  марки «ч»; содержание Pt 37,85%; ММ = 517,9; ТУ 6-09-2026-87. Производитель Московский химический завод им. П.Л. Войкова, Россия.

*Октанол-2*  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]$ ; содержание основного вещества 97%; ММ = 130,23;  $T_{\text{кип}} = 174\text{-}181^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 0,81 \text{ г/см}^3$ ; CAS 123-96-6. Производитель Acros Organics, Бельгия.

*Этанол*  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$  высшего сорта; содержание основного вещества 96%; ММ = 46,07;  $T_{\text{кип}} = 78,4^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 0,785 \text{ г/см}^3$ ; ГОСТ 18300-87. Производитель ОАО «МЕДХИМПРОМ», Россия.

*Октен-1*  $[\text{C}_8\text{H}_{16}]$ ; содержание основного вещества 99%; ММ = 112,24;  $T_{\text{кип}} = 121^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 0,715 \text{ г/см}^3$ ; ТУ 2411-178-05766801-2015. Производитель ПАО «Нижекамскнефтехим», Россия.

*Триметилхлорсилан*  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}]$ ; содержание основного вещества 99,6%; ММ = 108,64;  $T_{\text{кип}} = 57,3^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 0,854 \text{ г/см}^3$ ; ОСТ 6-02-59-77. Производитель USI Chemical, Китай.

*Ацетон*  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]$  марки «ч»; содержание основного вещества 99,5%; ММ = 58,08;  $T_{\text{кип}} = 55,5\text{-}56,6^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 0,790\text{-}0,791 \text{ г/см}^3$ ; ГОСТ 2603-79. Производитель ООО «Компонент-Реактив», Россия.

*Толуол*  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]$  марки «хч»; содержание основного вещества 99,8%; ММ = 92,14;  $T_{\text{кип}} = 100,6^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 0,867 \text{ г/см}^3$ . ТУ 2631-020-44493179-98. Производитель АО «ЭКОС-1», Россия.

*Серная кислота*  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  марки «хч»; содержание основного вещества 93,6-95,6%; ММ = 98,08;  $T_{\text{кип}} = 337^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 1,8356 \text{ г/см}^3$ . ГОСТ 4204-77. Производитель АО «ЭКОС-1», Россия.

*Дивинилтетраметилдисилоксан*  $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ ; содержание основного вещества 97%; ММ = 186,40;  $T_{\text{кип}} = 139^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 0,818 \text{ г/см}^3$ ; CAS 2627-95-4. Производитель USI Chemical, Китай.

*Изопропиловый спирт* [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH] марки «хч»; содержание основного вещества 99,8%; ММ = 60,096; T<sub>кип</sub> = 82,6°C; ρ = 0,786 г/см<sup>3</sup>. ТУ 2632-181-44493179-2014. Производитель АО «ЭКОС-1», Россия.

*о-Ксилол* [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>] марки «ч»; содержание основного вещества 99,3%; ММ = 106,17; T<sub>кип</sub> = 144,4°C; ρ = 0,881 г/см<sup>3</sup>. ТУ 2631-088-44493179-03. Производитель АО «ЭКОС-1», Россия.

*Алюминий хлористый гексагидрат* [AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]; ММ = 241,43; CAS 7784-13-6. Производитель ООО «Русхим.ру», Россия.

*Трифенилсиланол* [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiOH]; ММ = 276,4; T<sub>пл</sub> = 150-153°C; ρ = 1,13 г/см<sup>3</sup>; CAS 791-31-1. Производитель ТД «JLS-Chemical», Китай.

*Трис(пентафторфенил)боран* [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]; ММ = 511,98; T<sub>пл</sub> = 126-131°C; ρ = 0,73 г/см<sup>3</sup>; CAS 1109-15-5. Производитель TCI, Япония.

*Метилен хлористый* [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] марки «хч»; содержание основного вещества 99,8%; ММ = 84,9; T<sub>кип</sub> = 40°C; ρ = 1,325-1,329 г/см<sup>3</sup>. ТУ 20.14.14-295-44493179-2022. Производитель АО «ЭКОС-1», Россия.

*Метилфенилдиметоксисилан* [CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; содержание основного вещества 99%; ММ = 182,29; T<sub>кип</sub> = 199°C; ρ = 1,005 г/см<sup>3</sup>; CAS 3027-21-2. Производитель ТД «JLS-Chemical», Китай.

*Уксусная кислота ледяная* [CH<sub>3</sub>COOH] марки «хч»; содержание основного вещества 99,8%; ММ = 60,05; T<sub>кип</sub> = 118,1°C; ρ = 1,0492 г/см<sup>3</sup>. ГОСТ 61-75. Производитель АО «ЭКОС-1», Россия.

*Азотная кислота* [HNO<sub>3</sub>] марки «хч»; содержание основного вещества 65%; ММ = 63,012; T<sub>кип</sub> = 82,6°C; ρ = 1,513 г/см<sup>3</sup>. ГОСТ 4461-77. Производитель ООО «Компонент-Реактив», Россия.

*Соляная кислота* [HCl] марки «хч»; содержание основного вещества 35-38%; ММ = 36,46; T<sub>кип</sub> = 48°C; ρ = 1,19 г/см<sup>3</sup>. ГОСТ 3118-77. Производитель ООО «Компонент-Реактив», Россия.

*Олиготриметилсилсилсикат*  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]_{0,5\div 1}[\text{SiO}_2]$ ; содержание основного вещества при 150°C не менее 92%; ТУ 20.30.12-021-2011409497-2022. Производитель ИП А.Л. Филиппов, Россия.

*Метанол*  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  марки «хч»; содержание основного вещества 99,5%; ММ = 32,04;  $T_{\text{кип}} = 64,7^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 0,791 \text{ г/см}^3$ ; ГОСТ 6995-77. Производитель ООО Фирма «Химмедсервис», Россия.

*Фенилтриметоксисилан*  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ ; содержание основного вещества 99%; ММ = 198,29;  $T_{\text{кип}} = 233^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 1,062 \text{ г/см}^3$ ; CAS 2996-92-1. Производитель ТД «JLS-Chemical», Китай.

*1,4-диоксан*  $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$  марки «ч»; содержание основного вещества 99%; ММ = 88,11;  $T_{\text{кип}} = 101^\circ\text{C}$ ;  $\rho = 1,033 \text{ г/см}^3$ . ГОСТ 10455-80. Производитель АО «ЭККОС-1», Россия.

*Дифенилметилсилан*  $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}]$ ; содержание основного вещества 98,7% (рис. 26); ММ = 198,34;  $\rho = 0,995 \text{ г/см}^3$ ; CAS 776-76-1. Производитель ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Лаборатория 61, Россия.

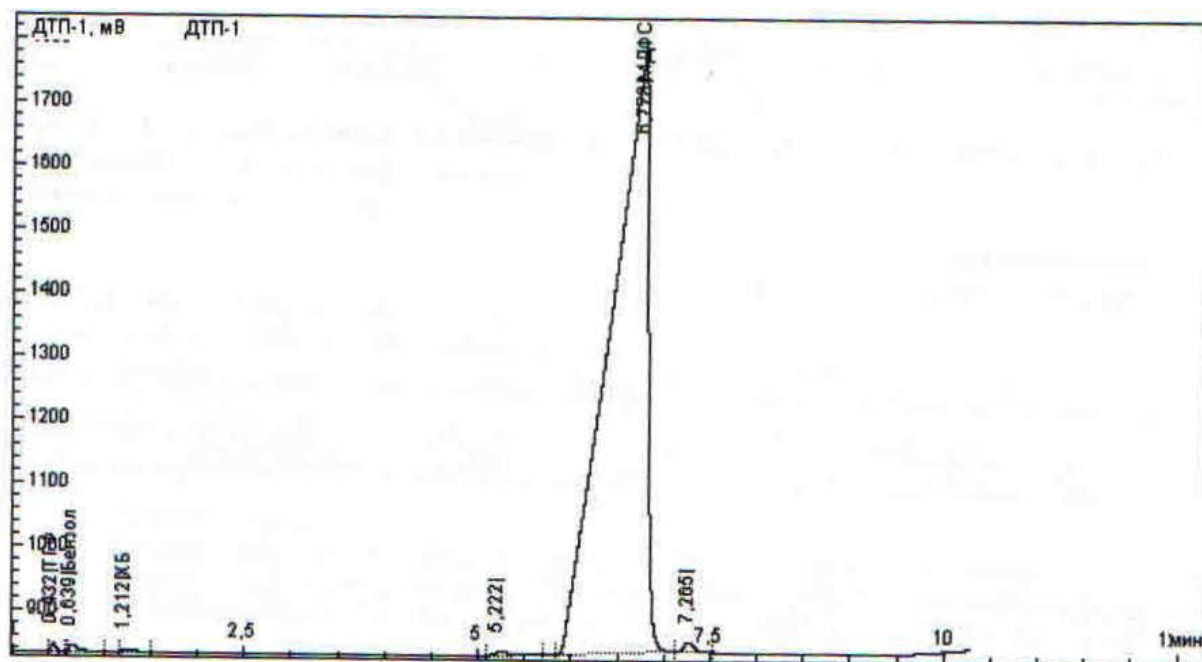


Рисунок 26. ГЖХ дифенилметилсилана.

Все исследуемые реакционные массы анализировали методами ГЖХ, ГХ-МС, спектроскопией ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ , ИК спектроскопией.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах: *Bruker AM-360* (Германия), рабочая частота на ядрах  $^1\text{H}$  360,13 МГц, на ядрах  $^{29}\text{Si}$  71,55 МГц, на ядрах  $^{13}\text{C}$  90,56 МГц; *Bruker AVANCE-600* (Германия), рабочая частота на ядрах  $^1\text{H}$  600,03 МГц, на ядрах  $^{29}\text{Si}$  119,21 МГц, на ядрах  $^{13}\text{C}$  150,88 МГц. Для отнесения сигналов резонансов атомов кремния продуктов исследованных реакций руководствовались известной интерпретацией химических сдвигов, приведённой в работах [183, 188]. Все результаты представлены в м. д. (миллионных долях) относительно тетраметилсилана (ТМС). Образцы помещались в стандартные стеклянные ампулы с пластиковой пробкой с внешним диаметром 5 мм и длиной 170 мм. Для стабилизации резонансных условий использован дейтерированный растворитель – хлороформ- $d_1$ . Для получения достоверных данных по кинетике ампулы с образцами реакционной массы, отобранной по истечении 2, 4, 10, 15, 30 и 50 минут от начала синтеза, хранили в сосуде Дьюара с жидким азотом.

ИК спектры регистрировали на двухлучевом спектрометре с оптическим нулём *Specord M-80* (Германия). Технические характеристики прибора позволяют записывать спектры в интервале от 200 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  при фотометрической точности  $\pm 0,2\%$  и фотометрической воспроизводимости (СКО)  $\pm 0,05\%$ . Раствор исследуемого образца с концентрацией 0,5-1,5% в органическом растворителе (четырёххлористый углерод или хлороформ) вводили в кювету с толщиной слоя 0,1÷1 мм. Спектр раствора снимали относительно чистого растворителя. Во второй канал прибора помещали соответствующие пустые кюветы.

Анализ методом ГЖХ проводили на приборе Хроматэк Кристалл 5000.1 с использованием насадочной и капиллярной колонок. Насадочную стальную колонку длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм заполняли сорбентом Хроматон *N-AW-DMCS*, обработанным 5% *SE-30*. Разделение проводили при температуре испарителя и детектора по теплопроводности 250°C, начальной температуре

колонки 60°C с выдержкой 2 мин, затем температуру поднимали до 240°C со скоростью 15 град/мин при скорости газа-носителя (гелия) 30 мл/мин.

Для разделения низкокипящих продуктов реакций использовали капиллярную колонку *HP-5* 30м x 0,32мм x 0,25мкм при температуре 250°C для испарителя и детектора (ПВД), температура колонки 30°C, нагрев через 2 мин до 200°C со скоростью 10 град/мин.

Для разделения высококипящих продуктов реакций использовали капиллярную колонку *HP-5* 30м x 0,32мм x 0,25мкм при температуре 300°C для испарителя и детектора (ПВД), температура колонки 60°C, нагрев через 2 мин до 300°C со скоростью 15 град/мин.

Идентификацию октан-2-ола, 2-хлороктана, октан-2-она и октена-1 с помощью ГЖХ осуществляли методом внутреннего эталона.

Молекулярную массу и строение соединений определяли на трёхквadrupольном масс-спектрометре *Agilent 7890A* (США) с блоком ионной ловушки *240 Agilent*. Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку *VF-5ms* 30м x 0.25мм x 0.25мкл. Пробу в соотношении 1:200 с растворителем (толуол марки ОСЧ) вводили в количестве 1 мкл с помощью автосэмплера в испаритель хроматографа (280°C), разделение газового потока составляло 1:60. Анализ начинали при температуре колонки от 60°C с выдержкой 2 мин, затем нагревали до 300°C со скоростью 15 град/мин. Точку фиксации масс-спектра выбирали, как правило, в начале подъёма или в конце спуска линии хроматографического пика по полному ионному току (ПИТ) с целью минимизации прохождения ионно-молекулярных реакций, имеющих место при избытке поступающих в ионную ловушку соединений. Для идентификации соединений использовали библиотеку масс-спектров *NIST 11* [189].

Размер частиц платины определяли на лазерном анализаторе размеров наночастиц методом динамического рассеяния света *Microtrac Nanotrac Ultra* (США) - диапазон показаний размеров частиц от 0,0008 до 6,5 мкм; пределы допускаемой



относительной погрешности измерения среднего диаметра частиц  $\pm 20\%$ . И лазерном анализаторе формы и размеров частиц *CIS-100 Ankersmid* (Израиль).

**Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с октанолом-2.** 1 г (0,0019 моль)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 20 мл (0,1259 моль) октанола-2. Перемешивали 10 мин при комнатной температуре, затем перемешивали при  $100^\circ\text{C}$  до начала выпадения платины и полного осветления раствора. Пробы на анализ отбирали через 1, 3, 7, 10 и 13 ч. Масса выделенного продукта 16,9 г. Состав продукта: 0,11 г (0,00056 моль) (0,65%) наноразмерных частиц платины (0), 0,43 г (0,0013 моль) (2,55%)  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ , 16,1 г (0,1238 моль) (95,44%) октанола-2, 0,23 г (0,0018 моль) (1,36%) октан-2-она и следовые количества 2-хлороктана. Частицы платины отфильтровывали и сушили на воздухе, а раствор анализировали методом спектроскопии ЯМР и ГЖХ.

**Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с этанолом и октенем-1.** 0,5 г (0,00097 моль) кристаллической  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  смешивали с 0,045 г (0,00097 моль) этанола и 0,11 г (0,00097 моль) октена-1 и перемешивали при  $75^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Конечный состав реакционной массы: 0,3 г  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  (0,00089 моль), 0,08 г (0,00054 моль) 2-хлороктана, следовые количества октена-1. Реакционную массу анализировали методом спектроскопии ЯМР.

**Взаимодействие платинохлористоводородной кислоты с триметилхлорсиланом и октанолом-2.** 0,62 г (0,0012 моль)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  смешивали с 1,56 г (0,0144 моль) ТМХС и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли 0,31 г (0,0024 моль) октанола-2 и перемешивали при  $100^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. В составе конечной реакционной массы методом ГХ-МС идентифицированы продукты:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  [ $m/z$  108 (M)<sup>+</sup>],  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [ $n = 0-3$ ,  $m/z$  147 (M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>;  $m/z$  236 (M)<sup>+</sup>; 310 (M)<sup>+</sup>; 384 (M)<sup>+</sup>],  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m$  { $m = 3-7$ ,  $m/z$  222 (M)<sup>+</sup>,  $m/z$  296 (M)<sup>+</sup>,  $m/z$  370 (M)<sup>+</sup>,  $m/z$  444 (M)<sup>+</sup>,  $m/z$  518 (M)<sup>+</sup>}, октанол-2, октан-2-он, 2-хлороктан. Реакционную массу анализировали методами ГЖХ и спектроскопией ЯМР.

**Взаимодействие платинохлористоводородной кислоты с триметилхлорсиланом, октеном-1 и октанолом-2.** 2 г (0,0039 моль)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  смешивали с 5,03 г (0,0463 моль) ТМХС и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли 8,5 мл (0,0542 моль) октена-1 и перемешивали при 75°C в течение 6,5 ч. Далее добавляли 0,61 мл (0,0039 моль) октанола-2 и продолжали перемешивать при 75°C в течение 9 ч до появления чёрных частиц платины (0), с которой декантировали жидкую фазу, промывали 3 раза ацетоном и прокаливали при 250°C в течение 1 ч. Выделили 0,22 г (0,0011 моль) сухой платины (0) с выходом 28,9%. Жидкую фазу анализировали методами ГЖХ и спектроскопией ЯМР.

**Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в избытке спирта.** 1 г (0,0019 моль)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 7,1 г (0,1544 моль) этанола и добавляли к раствору 1,08 г (0,0058 моль)  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}$ . Смесь перемешивали 12 ч при 75°C и 7 ч при 85°C в реакционной колбе, присоединённой к ловушке, охлаждаемой жидким азотом, для конденсации продуктов, и анализировали методами ГЖХ и спектроскопией ЯМР. Далее реакционную массу упаривали при остаточном давлении 5 мм рт. ст., постепенно увеличивая температуру до 100°C. По окончании отгонки низкокипящих компонентов в колбе выпадал чёрный осадок Pt(0), с которого декантировали жидкую фазу, промывали 3 раза ацетоном и прокаливали при 250°C в течении 1 ч. Получали 0,33 г (0,0017 моль) сухой платины (0) с выходом 89,5%. Жидкую фазу анализировали методами ГЖХ и спектроскопией ЯМР.

**Взаимодействие гексагидрата платинохлористоводородной кислоты с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном в отсутствие спирта.** 0,5 г (0,00095 моль)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  смешивали с 0,18 г (0,00095 моль)  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}$ . Через 30 мин при 50°C цвет реакционной массы изменился с красного на жёлтый, а ещё через 4 часа выпал чёрный осадок, что

свидетельствовало об изменении состава комплексов платины. Реакционную массу анализировали методом спектроскопии ЯМР.

**Получение  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  и проведение её взаимодействия с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном.** 1 г (0,0019 моль)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  смешивали с 0,11 г (0,0019 моль) изопропилового спирта и перемешивали в течение 12 ч при  $50^\circ\text{C}$ . Затем к полученному раствору тёмно-красного цвета добавляли 1,08 г (0,0057 моль)  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}$ , нагревали смесь до  $75^\circ\text{C}$  и перемешивали в течение 5 ч до образования вязкой жидкости чёрного цвета, которую анализировали методом спектроскопии ЯМР.

**Гидрохлорирование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана в присутствии гексагидрата хлорида алюминия.** В реакционной колбе смешивали 5 г (0,0461 моль) ТМХС и 0,17 г (0,0007 моль)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и перемешивали смесь 6 часов при комнатной температуре. Далее в реакционную массу добавляли 2,15 г (0,0115 моль)  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}$ , перемешивали смесь 8 ч при  $75^\circ\text{C}$  и 7 ч при  $90^\circ\text{C}$  и анализировали методом спектроскопии ЯМР.

**Гидрохлорирование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана в присутствии платинохлористоводородной кислоты.** В реакционной колбе смешивали 5 г (0,0461 моль) ТМХС и 2 г (0,0038 моль)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и перемешивали смесь 6 ч при комнатной температуре. Далее в реакционную массу с жёлтым осадком добавляли 2,15 г (0,0115 моль)  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}$  и перемешивали смесь 7 ч при комнатной температуре и 6 ч при  $75^\circ\text{C}$  до образования вязкой жидкости чёрного цвета и анализировали методом спектроскопии ЯМР.

**Получение обезвоженной платинохлористоводородной кислоты, её взаимодействие с 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксаном и этанолом.** 3 г (0,0058 моль)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  смешивали с 7,55 г (0,0695 моль) ТМХС и перемешивали 6 ч при комнатной температуре. Затем добавляли 1,08 г (0,0058 моль)  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}$  и 0,27 г (0,0058 моль) этанола. Перемешивали смесь при  $50^\circ\text{C}$  12 часов и анализировали методом спектроскопии ЯМР.

**Взаимодействие гексахлорплатината (IV) натрия с 1,1,3,3-тетраметил-3-дивинилдисилоксаном.** 0,5 г (0,0011 моль)  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  смешивали с 0,21 г (0,0011 моль)  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}$  и перемешивали при  $50^\circ\text{C}$  7 ч, видимых изменений не происходило. Далее к реакционной массе добавляли 1 каплю концентрированной соляной кислоты, через 30 минут цвет смеси изменялся с ярко-оранжевого на белый, а через 6 ч выпал осадок чёрного цвета.

**Получение наноразмерной платины.** В трёхгорлую круглодонную колбу, снабжённую мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 1 г (0,00193 моль) гексагидрата платинохлористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и 23,04 г (0,5 моль) этилового спирта. Реакционную смесь перемешивали при температуре  $65^\circ\text{C}$  в течение 7 часов до появления частиц платины (0) чёрного цвета. Затем из реакционной массы на роторном испарителе отгоняли кислый водно-спиртовой азеотроп при 5 мм рт. ст. и  $40^\circ\text{C}$ . Повторяли процедуру отгонки ещё два раза после добавления каждый раз 10 мл свежего этанола и перемешивания реакционной массы. Затем осадок сушили под вакуумом (5 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Был получен чёрный мелкодисперсный порошок Pt(0) в количестве 0,37 г (выход 98,4% масс.), с размером наночастиц от 50 нм до 260 нм.

**Получение катализатора гидросилилирования.** К 0,37 г (0,0019 моль) сухих наноразмерных частиц Pt (0) добавляли 336,36 г (2,3856 моль) триметилсилилсилката  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]_1[\text{SiO}_2]$  и 15 г (0,3261 моль) абсолютного этилового спирта. Перемешивали 30 минут при комнатной температуре. Этанол удаляли на роторном испарителе при температуре  $60^\circ\text{C}$  под вакуумом (5 мм рт. ст.). Было получено 332,35 г вязкого чёрного продукта, представляющего собой наноразмерные частицы платины с размером от 50 нм и выше, равномерно распределённые в триметилсилилсилкаты. рН водной вытяжки продукта составил 6,5. Летучие соединения при выдержке 2 часа при  $200^\circ\text{C}$  составляли не более 0,05% масс.

**Синтез платиновых катализаторов на основе метил- и фенилсодержащих силикатов.** В трёхгорлую круглодонную колбу, снабжённую мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 1 г (0,00193 моль) гексагидрата платинохлористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и 16 г (0,5 моль) метилового спирта. Реакционную смесь перемешивали при температуре  $65^\circ\text{C}$  в течение 7 часов до появления частиц платины (0). Затем из реакционной массы на роторном испарителе отгоняли кислый водно-спиртовой азеотроп при 5 мм рт. ст. и  $40^\circ\text{C}$ . Процедуру отгонки повторяли ещё два раза после добавления в реакционную массу каждый раз 10 мл свежего метанола и перемешивания. Осадок высушивали под вакуумом (5 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Был получен чёрный мелкодисперсный порошок Pt(0) в количестве 0,37 г (выход 98,4% масс.), с размером наночастиц от 50 нм.

К 0,37 г (0,0019 моль) сухих наноразмерных частиц Pt (0) добавляли 176,19 г (0,8589 моль) диметилфенилсилилсиликата  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{0,5}]_{0,875}[\text{SiO}_2]$ , 30 г (0,6522 моль) абсолютного этилового спирта и перемешивали 30 минут при комнатной температуре. Этанол удаляли на роторном испарителе при температуре  $60^\circ\text{C}$  под вакуумом (5 мм рт. ст.). Было получено 174,97 г вязкого чёрного продукта, представляющего собой, равномерно распределённые в диметилфенилсилилсиликате, наноразмерные частицы платины с размером от 50 нм и выше. pH водной вытяжки продукта составил 6,5. Летучие соединения при выдержке 2 часа при  $200^\circ\text{C}$  составляли не более 0,05% масс.

Аналогично к 0,37 г (0,0019 моль) сухих наноразмерных частиц Pt(0) добавляли 685,19 г (0,7751 моль) дифенилметилсилилсиликата общей формулы  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{SiO}_{0,5}]_4[\text{SiO}_2]$ , 45 г (0,9783 моль) абсолютного этилового спирта и перемешивали 30 минут при комнатной температуре. Этанол удаляли на роторном испарителе при температуре  $60^\circ\text{C}$  под вакуумом (5 мм рт. ст.). Было получено 671,16 г вязкого чёрного продукта, представляющего собой, равномерно распределённые в дифенилметилсилилсиликате, наноразмерные частицы платины

с размером от 50 нм и выше. рН водной вытяжки продукта составил 6,5. Летучие соединения при выдержке 2 часа при 200°C составляли не более 0,05% масс.

Аналогично к 0,37 г (0,0019 моль) сухих наноразмерных частиц Pt(0) добавляли 86,25 г (0,2847 моль) триметилсилилсиликата общей формулы  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]_3[\text{SiO}_2]$ , 10 г (0,2174 моль) абсолютного этилового спирта и перемешивали 30 минут при комнатной температуре. Этанол удаляли на роторном испарителе при температуре 60°C под вакуумом (5 мм рт. ст.). Было получено 85,06 г вязкого чёрного продукта, представляющего собой, равномерно распределённые в триметилсилилсиликате, наноразмерные частицы платины с размером от 50 нм и выше. рН водной вытяжки продукта составил 6,5. Летучие соединения при выдержке 2 часа при 200°C составляли не более 0,05% масс.

### **Приготовление и отверждение компаундов СИЭЛ 159-230 и СИЭЛ 159-191.**

Подготовку образцов компаунда производили перетиранием в лабораторной механической ступе марки *Retsch RM-200* 30 г СИЭЛ 159-230, содержащего винил- и гидридсодержащие олигомеры [или 36 г компаунда СИЭЛ 159-191, содержащего винил- и гидридсодержащие олигомеры и оксид титана] и 0,82 г платинового катализатора, содержащего наноразмерные частицы платины (0) в триметилсилилсиликате (0,2146 г Pt на 100г  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}][\text{SiO}_2]$ ).

Композиции отверждали при температуре 180°C в течении 30 минут.

**Приготовление катализатора Карстеда.** В трёхгорлую круглодонную колбу, снабжённую мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 4 г (7,7 ммоль)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 40 г (0,2146 моль) 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана, 3,16 г (0,0687 моль) абсолютного этилового спирта, включали мешалку и нагревали до 60–65°C. Далее выдерживали при этой температуре и интенсивном перемешивании 2–3 ч, пока масса не почернела. После охлаждения до 30°C к смеси добавляли 4,8 г (0,0667 моль) гидрокарбоната натрия и перемешивали её в течение 1 ч. Затем нейтрализованную и обезвоженную реакционную массу фильтровали без доступа света и отгоняли

легколетучие компоненты. Получали 31,2 г продукта, который растворяли в 128,8 г ксилола и хранили в темноте.

**Приготовление катализатора Спайера.** В тёмном флаконе в 20 мл изопропилового спирта растворяли 1 г (0,0019 моль) кристаллической  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Получали 6% раствор платинохлористоводородной кислоты в 2-пропаноле, который хранили в темноте.

**Выделение и подготовка платиновой черни.** Платиновую чернь, которая выделялась в реакциях метанолиза гидридсиланов, в количестве 1,7 г (0,0087 моль) собирали и промывали при комнатной температуре в 30 мл толуола в течение 1 часа, а затем отфильтровывали. Далее добавляли 30 мл ацетона и перемешивали в течение 1 часа, а затем отфильтровывали. Далее добавляли 30 мл абсолютированного этанола и перемешивали в течение 1 часа, а затем отфильтровывали. Был получен осадок платиновой черни в количестве 1,65 г, который сушили на воздухе до постоянной массы.

**Окисление платиновой черни «царской водкой».** В плоскодонной колбе смешали 0,5 г (0,0026 моль) платиновой черни, 0,22 г (0,0034 моль) концентрированной азотной кислоты и 0,56 г (0,0154 моль) концентрированной соляной кислоты. Примерно через сутки осадок платины чёрного цвета полностью растворялся, а раствор стал жёлто-оранжевого цвета. Содержимое колбы перелили в чашку Петри и выпаривали раствор при 120°C до постоянной массы. Было получено 1,22 г кристаллов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  красно-бурого цвета с выходом 92,4%.

**Получение диметилфенил- и дифенилметилметоксисиланов.** В трёхгорлую круглодонную колбу, снабжённую мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 20,44 г (0,15 моль) диметилфенилсилана [или 29,75 г (0,15 моль) дифенилметилсилана], 4,81 г (0,15 моль) метилового спирта и 13,22 г (0,15 моль) 1,4-диоксана, включали мешалку и нагревали реакцию смесь до 45–50°C. Затем добавляли 0,06 мл КСп [или 0,06 мл КК, или 0,18 г мелкодисперсной платиновой черни]. Начиналось бурное выделение

водорода. Реакционную массу перемешивали в течение 3–5 ч до полного прекращения выделения газа. После охлаждения до комнатной температуры выключали перемешивание, отфильтровывали платиновую чернь, отгоняли растворитель и непрореагировавший метанол. Выход целевого продукта по данным спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  составил 88,39% в случае диметилфенилсилана и 76,29% в случае дифенилметилсилана. Состав полученных продуктов представлен в таблице 2.

**Получение трифенилметоксисилана.** В трёхгорлую круглодонную колбу, снабжённую мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 13,02 г (0,05 моль) трифенилсилана, 1,60 г (0,05 моль) метилового спирта и 4,41 г (0,05 моль) 1,4-диоксана, включали мешалку и нагревали реакционную смесь до 45–50°C. Затем в смесь добавляли 0,02 мл КСп. Выделение газа в реакционной массе практически не наблюдалось. Через 4,5 ч в реакционную массу добавляли ещё 4,80 г (0,15 моль) метанола, 0,1 мл КСп и повышали температуру до 60°C. Спустя 9 ч, выделение газа прекратилось, и реакционную массу исследовали спектроскопией ЯМР на наличие оставшихся SiH–групп. Затем добавляли ещё 0,05 мл катализатора и выделение газа возобновлялось. Далее реакционную массу перемешивали ещё в течение 5 ч до окончательного прекращения выделения водорода. После охлаждения смеси до комнатной температуры выключали перемешивание, отфильтровывали платиновую чернь, отгоняли растворитель и непрореагировавший метанол. Выход целевого продукта по данным спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  составил 85,5%.

**Получение метилпентафенилдисилоксана.** В колбу, снабжённую мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой загружали 10 г (0,0362 моль) трифенилсиланола и 7,2 г (0,0362 моль) дифенилметилсилана. Затем при перемешивании и комнатной температуре из делительной воронки начинали медленное прикапывание катализатора – раствор 0,002 г трис(пентафторфенил)борана в 2 г хлористого метилена. Начало реакции сопровождалось интенсивным выделением газа. Реакцию проводили до полного



прекращения образования водорода. Далее реакционную смесь нагревали до 55°C и перемешивали в течении одного часа. Выход продукта составлял 16,27 г (95%). Состав продукта анализировали методами спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и  $^1\text{H}$ , а также ГЖХ и ГХ-МС.

**Получение трис-(дифенилметилсилокси)фенилсилана.** В колбу, снабжённую мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой загружали 5 г (0,0259 моль) фенилтриметоксисилана и 15,39 г (0,0776 моль) дифенилметилсилана. Затем при перемешивании и комнатной температуре из делительной воронки начинали медленное прикапывание катализатора – раствор 0,004 г трис(пентафторфенил)борана в 4 г хлористого метилена. Начало реакции сопровождалось интенсивным выделением газа. Реакцию проводили до полного прекращения образования водорода. Далее реакционную смесь нагревали до 55°C и перемешивали в течении трёх часов. Выход продукта составлял 18,04 г (93,5%). Состав продукта анализировали методами спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и  $^1\text{H}$ , а также ГЖХ и ГХ-МС.

**АГПК метилфенилдиметоксисилана и дифенилметилметоксисилана 2b.** В колбу, снабжённую мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали метилфенилдиметоксисилан, дифенилметилметоксисилан, ледяную уксусную кислоту и каталитическое количество концентрированной (94,7%) серной кислоты. Мольные и весовые соотношения при разных  $m$  указаны в таблице 8.

**Таблица 8.** Загрузки исходных реагентов в синтезе АГПК метилфенилдиметоксисилана и дифенилметилметоксисилана **2b** и суммарный выход продуктов.

m	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiOCH}_3$		$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOCH}_3$		$\text{CH}_3\text{COOH}$		Выход олигосилоксанов	
	г	моль	г	моль	г	моль	г	%
1	9,12	0,05	22,84	0,1	6,01	0,1	26,59	97,4
2	18,23	0,1	22,84	0,1	9,01	0,15	32,39	95,0
3	27,36	0,15	22,84	0,1	12,01	0,2	38,69	94,6

Реакционную массу нагревали до 95°C и перемешивали в течение двух часов. По истечении этого времени отгоняли летучие продукты, постепенно повышая температуру до 140°C. Состав отгона и полученные соединения анализировали методами ГЖХ (табл. 4).

**АГПК метилфенилдиметоксисилана.** В колбу, снабжённую мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали метилфенилдиметоксисилан, ледяную уксусную кислоту и каталитическое количество концентрированной (94,7%) серной кислоты. Мольные и весовые соотношения при разных  $n$  указаны в таблице 9.

**Таблица 9.** Загрузки исходных реагентов в синтезе АГПК метилфенилдиметоксисилана и суммарный выход олигосилоксанов.

n	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> COOH		Выход олигосилоксанов	
	г	моль	г	моль	г	%
2	243,05	1,3333	40,03	0,6667	191,93	90,67
3	248,57	1,3636	54,59	0,9091	183,65	89,04
4	260,41	1,4285	64,34	1,0714	183,06	86,88
5	202,54	1,1111	53,38	0,8889	130,86	81,09
6	218,75	1,2000	60,05	1,0000	131,06	75,98
7	212,67	1,1667	60,05	1,0000	128,60	78,20
8	208,33	1,1428	60,05	1,0000	120,16	74,12

Реакционную массу нагревали до 95°C и перемешивали в течение двух часов. По истечении этого времени отгоняли летучие продукты, постепенно повышая температуру до 125°C. Состав отгона анализировали методом ГЖХ. Выходы продуктов представлены в таблице 9. Полученные соединения анализировали методами ГЖХ, ГХ-МС (табл. 7) и спектроскопией ЯМР (табл. 6).

**Взаимодействие метилдифенилсилана 1b и  $\alpha$ ,  $\omega$ -диметоксиолигометилфенилсилоксана с  $n=4$ .** В колбу, снабжённую мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой загружали 5 г (0,0085 моль) диметоксиолигометилфенилсилоксана и 0,004 г

трис(пентафторфенил)борана. Затем при перемешивании и комнатной температуре из делительной воронки начинали медленное прикапывание 3,37 г (0,017 моль) дифенилметилсилана. Начало реакции сопровождалось интенсивным выделением газа. Реакцию проводили до полного прекращения образования водорода. Далее реакционную смесь нагревали до 55°C и перемешивали в течении трёх часов. Суммарный выход олигосилоксанов составил 6,32 г (98,2%). Состав олигосилоксанов анализировали методами спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и  $^1\text{H}$ , а также ГЖХ.

## ВЫВОДЫ.

1. Методами спектроскопии ЯМР, ГЖХ, ГХ-МС и ИК спектроскопией детально изучены трансформации, протекающие в хлоридах платины в среде октанола-2, главными из которых являются процессы восстановления  $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II} \rightarrow Pt^0$  и образования 2-хлороктана по нескольким механизмам, а в присутствии триметилхлорсилана, как водоотнимающего агента, наблюдается элиминирование из его молекулы метильных групп.

2. В системе  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  – 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан в присутствии этанола протекают взаимосвязанные процессы восстановления  $Pt^{IV}$  спиртом, гидрохлорирования винильных групп с превращением их в  $\beta$ -хлорэтильные, элиминирования из последних этилена, а также гидролитическая поликонденсация образующихся хлорсиланов до диметилциклоксилоксанов с перестраиванием силоксановой цепи.

3. Найден способ применения частично дезактивированных КСп и КК. Впервые получен катализатор гидросилилирования, представляющий собой стабилизированные триорганосилилсиликатами наноразмерные частицы  $Pt^0$ .

4. Подробно изучена реакция дегидроконденсации арил(алкил)гидридсиланов с метанолом под действием катализаторов, содержащих платину различной валентности, и установлено, что реакционная способность к метанолизу падает в ряду  $C_6H_5(CH_3)_2SiH > CH_3(C_6H_5)_2SiH > (C_6H_5)_3SiH$ , а наибольшую активность в рассматриваемой реакции проявляет катализатор, содержащий в своём составе  $Pt^{II}$ .

5. Разработаны новые эффективные способы получения олигометил(фенил)силоксанов линейной и разветвлённой структуры с регулируемой длиной цепи ацидогидролитической поликонденсацией метилфенилдиметоксисилана в различных условиях. Показана перспективность использования трис(пентафторфенил)борана для синтеза высших метилфенилсилоксановых жидкостей.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.**

1. Типы металлоорганических соединений переходных металлов. Кн. 1 / Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Р. А. Соколик [и др.]. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1975. – 519 с.
2. Zeise, W.C. Von der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol, und von den dabei entstehenden neuen Substanzen / W.C. Zeise // Poggendorff's Ann Phys. – 1831. – Vol. 21. – P. 497-541. – doi: 10.1002/andp.18310970402.
3. Birnbaum, K. Ueber die Verbindungen des Aethylens und seiner Homologen mit dem Platinchlorür / K. Birnbaum // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1868. – Vol. 145, № 1. – P. 67-77.
4. Anderson, J.S. 202. Complex compounds of the olefins with metallic salts. Part I. Zeise's salt / J.S. Anderson // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1934. – P. 971-974. – doi: 10.1039/jr9340000971.
5. Pappatheodorou, S. Reactions of alcohols with platinum salts. Trends in isomer ratios of the coordinated olefinic products / S. Pappatheodorou, J.P. Sickels // Journal of Organometallic Chemistry. – 1968. – Vol. 15, № 1. – P. 269-272. – doi: 10.1016/S0022-328X(00)86354-8.
6. Anderson, J.S. Complex compounds of the olefins with metallic salts. Part II. Homologues of Zeise's salt / J.S. Anderson // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1936. – P. 1042-1049. – doi: 10.1039/jr9360001042.
7. Alexander, R.A. Metal-olefin compounds. I. The preparation and molecular structure of some metal-olefin compounds containing norbornadiene (bicyclo [2.2.1.] hepta-2, 5-diene) / R.A. Alexander, N.C. Baenziger, C. Carpenter [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1960. – Vol. 82, № 3. – P. 535-538. – doi: 10.1021/ja01488a010.
8. Dewar, J.S. A review of the pi-complex theory / J.S. Dewar // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1951. – Vol. 18, № 3-4. – P. C71-C79.
9. Chatt, J. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes / J. Chatt, L.A. Duncanson //

Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1953. – P. 2939-2947. – doi: 10.1039/jr9530002939.

10. Ньюхольм, Р.С. Электронные конфигурации и строение комплексов переходных металлов / Р.С. Ньюхольм // Успехи химии. – 1963. – Т. 32. – С. 354-387.

11. Schrauzer, G.N. Bisacrylonitrile nickel bistrisphenylphosphine / G.N. Schrauzer // Journal of the American Chemical Society. – 1960. – Vol. 82, № 4. – P. 1008-1009. – doi: 10.1021/ja01489a070.

12. Weiss, E.  $\pi$ -Olefin-eisentetracarbonyl-Komplexe mit Liganden der Malein-, Fumar-, Acryl-, Methacryl- und Zimtsäure-Reihe / E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster [et al.] // Helvetica Chimica Acta. – 1963. – Vol. 46, № 1. – P. 288-297. – doi: 10.1002/hlca.19630460128.

13. Katô, H. The Electronic Structure of Zeise's Salt,  $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$  / H. Katô // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1971. – Vol. 44, № 2. – P. 348-354. – doi: 10.1246/bcsj.44.348.

14. Moore, J.W. The electronic structure of  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  / J.W. Moore // Acta chem. scand. – 1966. – Vol. 20. – P. 1154-62. – doi: 10.3891/acta.chem.scand.20-1154.

15. Spagna, R. Platinum complexes with unsaturated amines. X. The crystal and molecular structure of trichloro-(trans-but-2-enylammonium)platinum(II) / R. Spagna, L.M. Venanzi, L. Zambonelli // Inorganica Chimica Acta. – 1970. – Vol. 4. – P. 283-286. – doi: 10.1016/s0020-1693(00)93288-2.

16. Бокий, Г.Б. Рентгеноструктурное исследование трихлорэтиленплатоата и трибромэтиленплатоата калия / Г.Б. Бокий, Г.А. Кукина // ЖСХ. – 1965. – Т. 6, № 5. – С. 706-715.

17. Wunderlich, J.A. A note on the crystal structure of Zeise's salt / J.A. Wunderlich, D.P. Mellor // Acta Crystallographica. – 1954. – Vol. 7, № 1. – P. 130-130. – doi: 10.1107/S0365110X5400028X.

18. Wunderlich, J.A. A correction and a supplement to a note on the crystal structure of Zeise's salt / J.A. Wunderlich, D.P. Mellor // *Acta Crystallographica*. – 1955. – Vol. 8, № 1. – P. 57. – doi: 10.1107/S0365110X55000157.

19. Бокий, Г.Б. О природе химической связи в некоторых неорганических соединениях / Г.Б. Бокий, Э.Е. Вайнштейн // *ДАН СССР*. – 1943. – Т. XXXVIII, № 9. – С. 323-326.

20. Black, M. The crystal and molecular structure of Zeise's salt,  $\text{KPtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / M. Black, R.H.B. Mais, P.G. Owston // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1969. – Vol. 25, № 9. – P. 1753-1759. – doi: 10.1107/S0567740869004699.

21. Jarvis, J.A.J. A re-determination of the crystal and molecular structure of Zeise's salt,  $\text{KPtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . A correction / J.A.J. Jarvis, B.T. Kilbourn, P.G. Owston // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1970. – Vol. 26, № 6. – P. 876. – doi: 10.1107/s056774087000328x.

22. Jarvis, J.A.J. A re-determination of the crystal and molecular structure of Zeise's salt,  $\text{KPtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / J.A.J. Jarvis, B.T. Kilbourn, P.G. Owston // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1971. – Vol. 27, № 2. – P. 366-372. – doi: 10.1107/s0567740871002231.

23. Holden, J.R. The Crystal Structure of Styrene-Palladium Chloride / J.R. Holden, N.C. Baenziger // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – Vol. 77, № 19. – P. 4987-4990. – doi: 10.1021/ja01624a011.

24. Dempsey, J.N. The Crystal Structure of an Ethylene-Palladium Chloride Complex / J.N. Dempsey, N.C. Baenziger // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – Vol. 77, № 19. – P. 4984-4987. – doi: 10.1021/ja01624a010.

25. Milburn, R.M. Platinum complexes with olefins. IX. Kinetics of formation for allyl complexes / R.M. Milburn, L.M. Venanzi // *Inorganica Chimica Acta*. – 1968. – Vol. 2. – P. 97-101. – doi: 10.1016/s0020-1693(00)87003-6.

26. Martin, Jr D.S. Anomalies in ligand exchange reactions for platinum(II) complexes / D.S. Martin Jr // *Inorganica Chimica Acta Reviews*. – 1967. – Vol. 1. – P. 87-97. – doi: 10.1016/0073-8085(67)80022-6.

27. Лэнгфорд, К. Процессы замещения лигандов / К. Лэнгфорд, Г. Грей; пер. с англ. канд. хим. наук Т.В. Мальковой; под ред. действ. чл. АН УССР К. Б. Яцимирского. – М.: Мир, 1969. – 159 с.

28. Joy, J.R. The Stability of Platinum-Styrene Complexes / J.R. Joy, M. Orchin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81. – P. 305-310. – doi: 10.1021/ja01511a012.

29. Joy, J.R. The Relative Stabilities of Isomeric cis- and trans-Olefin Complexes with Platinum (II) / J.R. Joy, M. Orchin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81. – P. 310-311. – doi: 10.1021/ja01511a013.

30. Belluco, U. Behavior of trans- $\mu$ -dichloro-dichlorobis(ethylene)diplatinum(II) in various solvents / U. Belluco, M. Nicolini, D.S. Martin [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 1969. – Vol. 8, № 12. – P. 2809-2810. – doi: 10.1021/ic50082a056.

31. Theophanides, T. Platinum–acetylene or –ethylene complexes with bridging or chelating ethylenediamine derivatives / T. Theophanides, P.C. Kong // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1970. – Vol. 48, № 7. – P. 1084-1092. – doi: 10.1139/v70-180.

32. Muir, M.M. Mechanisms of reactions of binuclear complexes. I. Cleavage by olefins of a halogen-bridged complex of platinum(II) / M.M. Muir, E.M. Cancio // *Inorganica Chimica Acta*. – 1970. – Vol. 4. – P. 565-567. – doi: 10.1016/s0020-1693(00)93350-4.

33. Smithies, A.C. The preparation and properties of some cis-platinum(II) carbonylphosphine complexes,  $PtX_2(CO)(PR_3)$  / A.C. Smithies, M. Rycheck, M. Orchin // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1968. – Vol. 12, № 1. – P. 199-202. – doi: 10.1016/s0022-328x(00)90913-6.

34. Chalk, A.J. Carbonyl-olefin complexes of the noble metals as reaction intermediates / A.J. Chalk // *Tetrahedron Letters*. – 1964. – Vol. 5, № 37. – P. 2627-2629. – doi: 10.1016/s0040-4039(00)70398-4.



35. Grogan, M.J. Infrared Spectra and Normal Coordinate Analysis of Metal-Olefin Complexes. I. Zeise's Salt Potassium Trichloro(ethylene)platinate(II) Monohydrate<sup>1</sup> / M.J. Grogan, K. Nakamoto // Journal of the American Chemical Society. – 1966. – Vol. 88, № 23. – P. 5454-5460. – doi: 10.1021/ja00975a016.

36. Grogan, M.J. Infrared spectra and normal coordinate analysis of metal-olefin complexes. II. Zeise's dimer and its palladium(II) analog / M.J. Grogan, K. Nakamoto // Journal of the American Chemical Society. – 1968. – Vol. 90, № 4. – P. 918-922. – doi: 10.1021/ja01006a014.

37. Kinugasa, T. Nuclear magnetic resonance studies of styrene derivative complexes of platinum / T. Kinugasa, M. Nakamura, H. Yamada [et al.] // Inorganic chemistry. – 1968. – Vol. 7, № 12. – P. 2649-2651. – doi: 10.1021/ic50070a040.

38. Orchin, M. Pyridine n-oxide complexes of platinum(II) / M. Orchin, P.J. Schmidt // Coordination Chemistry Reviews. – 1968. – Vol. 3, № 3. – P. 345-373. – doi: 10.1016/s0010-8545(00)80122-8.

39. Fritz, H.P. Spektroskopische untersuchungen an metallorganischen verbindungen XXXIX. <sup>1</sup>H-NMR-spektren des zeise'schen salzes und einiger homologer / H.P. Fritz, K.E. Schwarzhan, D. Sellmann // Journal of Organometallic Chemistry. – 1966. – Vol. 6, № 5. – P. 551-557. – doi: 10.1016/s0022-328x(00)80211-9.

40. Johnson, B.F.G. Relative signs of J (<sup>195</sup>Pt–<sup>1</sup>H) in olefin complexes / B.F.G. Johnson, C. Holloway, G. Hulley [et al.] // Chemical Communications (London). – 1967, № 21. – P. 1143-1144. – doi: 10.1039/c19670001143.

41. Kaplan, P.D. Nuclear Magnetic Resonance Studies in Some Dichloro(pyridine1-oxide)ethyleneplatinum(II) Complexes / P.D. Kaplan, M. Orchin // Inorganic Chemistry. – 1965. – Vol. 4, № 10. – P. 1393-1395. – doi: 10.1021/ic50032a004.

42. Kaplan, P.D. Nuclear magnetic resonance studies of some dichloro(pyridine1-oxide)olefin- and (and -alkyne-) platinum(II) complexes / P.D. Kaplan, M. Orchin // Inorganic Chemistry. – 1967. – Vol. 6, № 6. – P. 1096-1098. – doi: 10.1021/ic50052a006.

43. Lazzaroni, R. Nuclear magnetic resonance studies of trans-dichloro(pyridine)(olefin)platinum(II) complexes / R. Lazzaroni, C.A. Veracini // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1971. – Vol. 33, № 1. – P. 131-136. – doi: 10.1016/s0022-328x(00)80811-6.

44. Holloway, C.E. Olefin rotation in platinum(II) olefin complexes. Part II / C.E. Holloway, G. Hulley, B.F.G. Johnson [et al.] // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1970. – P. 1653-1658. – doi: 10.1039/J19700001653.

45. Chatt, J. The transmission of mesomeric effects through palladium and platinum: pyridine proton shifts in complexes of the type trans-[PtCl(py)L] / J. Chatt, A.D. Westland // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1968. – P. 88-90. – doi: 10.1039/J19680000088.

46. Farnell, L.F. <sup>13</sup>C-Fourier magnetic resonance of organometallic compounds-A functional group survey / L.F. Farnell, E.W. Randall, E. Rosenberg // *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*. – 1971. – Vol. 18. – P. 1078-1079. – doi: 10.1039/c29710001078.

47. Speier, J.L. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part II. The use of group VIII metal catalysts / J.L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1957. – Vol. 79, № 4. – P. 974-979. – doi: 10.1021/ja01561a054.

48. Speier J.L. Process for the Production of Organosilicon Compounds: Patent USA № 2823218 / J.L. Speier, D.E. Hook. – USA, 1958.

49. Ashby, B.A. Platinum-olefin Complex Catalyzed Addition of hydrogen- and alkenyl-substituted Siloxanes: Patent USA № 3159601 / B.A. Ashby. – USA, 1964.

50. Lamoreaux, H.F. Organosilicon Process using a Chloroplatinic Acid Reaction Product as the Catalyst: Patent USA № 3220972 / H.F. Lamoreaux. – USA, 1965.

51. Воронков, М.Г. О составе платинового катализатора Спайера / М.Г. Воронков, В.Б. Пухнаревич, С.П. Сушинская [и др.] // *ЖОХ*. – 1971. – Т. 41, № 9. – С. 2102.

52. Пухнаревич, В.Б. Эволюция гомогенных платиновых катализаторов в процессе гидросилилирования ацетиленовых углеводородов / В.Б. Пухнаревич, Б.А. Трофимов, Л.И. Копылова [и др.] // ЖОХ. – 1973. – Т. 43, № 11. – С. 2691-2694.

53. Chatt, J. The visible and ultraviolet spectra of some platinous ammines / J. Chatt, G.A. Gamlen, L.E. Orgel // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1958. – P. 486-496. – doi: 10.1039/JR9580000486.

54. Benkeser, R.A. The composition of Speier's catalyst / R.A. Benkeser, J. Kang // Journal of Organometallic Chemistry. – 1980. – Vol. 185, № 1. – P. 9-12. – doi: 10.1016/s0022-328x(00)94412-7.

55. Cook, C.D. Electron spectroscopy of platinum complexes / C.D. Cook, K.Y. Wan, U. Gelius [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – Vol. 93, № 8. – P. 1904-1909. – doi: 10.1021/ja00737a012.

56. Clark, D.T. X-Ray photoelectron studies of platinum and palladium complexes; observation of the trans-influence and distinction between terminal and bridging chlorine / D.T. Clark, D.B. Adams, D. Briggs // Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications. – 1971. – Vol. 12. – P. 602-604. – doi: 10.1039/c29710000602.

57. Freeman, W. Platinum-195 NMR using Fourier transform techniques. The  $\text{PtCl}_4^{2-}$  ion / W. Freeman, P.S. Pregosin, S.N. Sze [et al.] // Journal of Magnetic Resonance (1969). – 1976. – Vol. 22, № 3. – P. 473-478. – doi: 10.1016/0022-2364(76)90010-X.

58. McMane, D.G. Substitution reactions for ligands of platinum(II) complexes. Solvation and chloride ion exchange for solutions of trans-di- $\mu$ -chloro-dichlorobis(ethylene)diplatinum(II) in ethanol / D.G. McMane, D.S. Martin Jr // Inorganic Chemistry. – 1968. – Vol. 7, № 6. – P. 1169-1173. – doi: 10.1021/ic50064a024.

59. Lokken, S.J. Exchange and substitution reactions of platinum(II) complexes. IX. Trichloro-(ethylene)-platinate(II) / S.J. Lokken, D.S. Martin Jr // *Inorganic Chemistry*. – 1963. – Vol. 2, № 3. – P. 562-568. – doi: 10.1021/ic50007a034.

60. Chalk, A.J. Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes<sup>1</sup> / A.J. Chalk, J.F. Harrod // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – Vol. 87, № 1. – P. 16-21. – doi: 10.1021/ja01079a004.

61. Перевалова, В.И. Взаимодействие платинохлористоводородной кислоты четырёххлористой платины с изопропиловым спиртом / В.И. Перевалова, Н.Б. Шитова, Л.Я. Альт [и др.] // *ЖОХ*. – 1988. – Т. 58, № 1. – С. 1694-1697.

62. Denning, R.G. Platinum complexes with unsaturated amines. Part IV. The thermodynamics of formation of complexes with some C-substituted allylammonium cations / R.G. Denning, F.R. Hartley, L.M. Venanzi // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1967. – P. 328-330. – doi: 10.1039/J19670000328.

63. Denning, R.G. Platinum complexes with unsaturated amines. Part VII. Stability constants for the formation of complexes  $(ol^+)PtBr^{3-}$ , and the thermodynamics of formation of  $(H_2C:CH\cdot CH_2\cdot NH_3^+)PtBr^{3-}$  / R.G. Denning, L.M. Venanzi // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. – 1967. – P. 336-337. – doi: 10.1039/J19670000336.

64. Драго, Р. Физические методы в химии: в 2-х т. Т. 1 / Р. Драго. – М.: Мир, 1981. – 422 с.

65. Перевалова, В.И. Каталитическое восстановление платинохлористоводородной кислоты спиртами в присутствии металлической платины / В.И. Перевалова, Н.Б. Шитова, Л.Я. Альт [и др.] // *ЖОХ*. – 1988. – Т. 58, № 7. – С. 1715-1718.

66. Кожевников, И.В. Исследование кинетики и механизма окисления изопропанола хлоридом палладия в водном растворе / И.В. Кожевников, В.Е.

Тарабанько, К.И. Матвеев [и др.] // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21, № 4. – С. 940-946.

67. Добрынкин, Н.М. Исследование относительной реакционной способности и механизма глубокого каталитического окисления спиртов кинетическими и изотопными методами: автореферат дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Добрынкин Николай Михайлович. – Новосибирск. 1983. – 20 с.

68. Крылов, О.В. Поверхностные соединения в гетерогенном катализе / О.В. Крылов, М.Д. Шибанова // Проблемы кинетики и катализа. – М.: Наука, 1975. – Т. 16. – С. 58.

69. Парнес, З.Н. Реакции гидридного перемещения в органической химии / З.Н. Парнес, Д.Н. Курсанов. – М.: Наука, 1969. – 164 с.

70. Hartley, F.R. A novel synthesis of platinum(II)-olefin complexes / F.R. Hartley // *Inorg. Chim. Acta.* – 1971. – Vol. 5. – P. 197-198. – doi: 10.1016/S0020-1693(00)95912-7.

71. Hartley, F.R. Platinum complexes with unsaturated amines. Part V. Thermodynamics of formation of complexes with unsaturated alcohols / F.R. Hartley, L.M. Venanzi // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical.* – 1967. – P. 330-332. – doi: 10.1039/j19670000330.

72. Hartley, F.R. Olefin and acetylene complexes of platinum and palladium / F.R. Hartley // *Chemical Reviews.* – 1969. – Vol. 69, № 6. – P. 799-844. – doi: 10.1021/cr60262a004.

73. Пищевицкий, Б.И. Кинетика реакций замещения лигандов / Б.И. Пищевицкий. – Новосибирск: Наука. 1974. – 688 с.

74. Гинзбург, С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург. – М.: Наука. 1972. – 613 с.

75. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзор. ст. / Сост. и ред.: Ю.А. Золотов [и др.]. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 591 с. – ISBN 5-354-00152-8.

76. Murray, P. A.  $^{195}\text{Pt}$  NMR study of the oxidation of  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  with chlorate, bromate, and hydrogen peroxide in acidic aqueous solution / P. Murray, K.R. Koch // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2010. – Vol. 63, № 14-16. – P. 2561-2577. – doi: 10.1080/00958972.2010.493212.

77. Gow, A.S. Stability and Catalytic Activity of Platinum Ethylene Chloride / A.S. Gow, H. Heinemann // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1960. – Vol. 64, № 10. – P. 1574-1575. – doi: 10.1021/j100839a503.

78. Hofmann, K.A. Verbindungen von Platinchlorür mit Di-cyclopentadien / K.A. Hofmann, J. Narbutt // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1908. – Vol. 41, № 2. – P. 1625-1628. – doi: 10.1002/cber.19080410213.

79. Kharasch, M.S. Coördination Compounds of Platinous Halides with Unsaturated (Ethylene) Substances / M.S. Kharasch, T.A. Ashford // *Journal of the American Chemical Society*. – 1936. – Vol. 58, № 9. – P. 1733-1738. – doi: 10.1021/ja01300a067.

80. Черняев, И.И. Об этиленовых соединениях платины / И.И. Черняев, А.Д. Гельман // *Известия сектора по изучению платины АН СССР*. – 1937. – № 14. – С. 77-127.

81. Jensen, K.A. Platinum Compounds of Alkadienes (Diolefins) / K.A. Jensen // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1953. – Vol. 7, № 5. – P. 866-868. – doi: 10.3891/acta.chem.scand.07-0866.

82. Jensen, K.A. Platinum Compounds of Cyclooctatetraene / K.A. Jensen // *Acta Chem. Scand.* – 1953. – Vol. 7, № 5. – P. 868-870. – doi: 10.3891/acta.chem.scand.07-0868.

83. Chatt, J. Tetrachloro(diethylene)diplatinum(II) / J. Chatt, M.L. Searle, C.F. Liu [et al.] // *Inorganic Syntheses*. – 1957. – Vol. 5. – P. 210-215. – doi: 10.1002/9780470132364.ch62.

84. Chatt, J. Olefin co-ordination compounds. Part IV. Diene complexes of platinum(II). The structure of Hofmann and von Narbutt's [dicyclopentadiene(RO)PtCl]

/ J. Chatt, L.M. Vallarino, L.M. Venanzi // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1957. – P. 2496-2505. – doi: 10.1039/JR9570002496.

85. Nyholm, R.S. Proceedings of the Chemical Society / R.S. Nyholm // Proc. Chem. Soc. – 1961. – P. 273-320. – doi: 10.1039/PS9610000273.

86. Willing, D.N. Catalysts for the Reaction of  $\equiv\text{SiH}$  with organic Compounds Containing aliphatic Unsaturation: Patent USA № 3419593 / D.N. Willing. – USA, 1968.

87. Karstedt, B.D. Platinum Complexes of unsaturated Siloxanes and Platinum Containing Organopolysiloxanes: Patent USA № 3775452 / B.D. Karstedt. – USA, 1973.

88. Karstedt, B.D. Platinum Complexes of unsaturated Siloxanes and Platinum Containing Organopolysiloxanes: Patent USA № 3814730 / B.D. Karstedt. – USA, 1974.

89. Green, M. Synthesis of ethylene, cyclo-octa-1,5-diene, bicyclo[2.2.1]heptene, and trans-cyclo-octene complexes of palladium(0) and platinum(0); crystal and molecular structure of tris(bicyclo[2.2.1]heptene)platinum / M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer [et al.] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1977. – Vol. 3. – P. 271-277. – doi: 10.1039/dt9770000271.

90. Chandra, G. A convenient and novel route to bis( $\eta$ -alkyne)platinum(0) and other platinum(0) complexes from Speier's hydrosilylation catalyst  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . X-ray structure of  $[\text{Pt}\{(\eta\text{-CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}(\text{Pt-Bu}_3)]$  / G. Chandra, P.Y. Lo, P.B. Hitchcock [et al.] // Organometallics. – 1987. – Vol. 6, № 1. – P. 191-192. – doi: 10.1021/om00144a036.

91. Hitchcock, P.B. Synthesis and Structure of a rac-Tris(divinylidisiloxane)diplatinum(0) Complex and its Reaction with Maleic Anhydride / P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, N.J.W. Warhurst // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1991. – Vol. 30, № 4. – P. 438-440. – doi.org/anie.199104381.

92. Howard, J.A.K. Bis(1,5-cyclooctadiene)platinum(0); X-ray structure at 200K / J.A.K. Howard // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and

Crystal Chemistry. – 1982. – Vol. 38, № 11. – P. 2896-2898. – doi.org/S0567740882010255.

93. Lewis, L.N. Mechanism of formation of platinum(0) complexes containing silicon-vinyl ligands / L.N. Lewis, R.E. Colborn, H. Grade [et al.] // *Organometallics*. – 1995. – Vol. 14, № 5. – P. 2202-2213. – doi: 10.1021/om00005a021.

94. Lewis, L.N. Platinum catalysts used in the silicones industry / L.N. Lewis, J. Stein, Y. Gao // *Platinum Metals Review*. – 1997. – Vol. 41, № 2. – P. 66-75.

95. Hayward, P.J. Reactions of peroxobis(triphenylphosphine)platinum(II) and analogs with carbon dioxide, carbon disulfide, and other unsaturated molecules / P.J. Hayward // *Journal of the American Chemical Society*. – 1970. – Vol. 92, № 20. – P. 5873-5878. – doi: 10.1021/ja00723a010.

96. Chang, Y.H. XANES and EXAFS study of a platinum phthalocyanine / Y.H. Chang, K.H. Choi, W.T. Ford [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1994. – Vol. 6. – P. 785-788. – doi: 10.1039/c39940000785.

97. Odian, G. *Principles of Polymerization* / G. Odian. – Wiley: New York, 1981. – 549 p.

98. Akhrem, I.S. The cleavage of Si-C bonds by transition metal compounds. Methylation and phenylation of olefins by organosilicon compounds in the presence of palladium salts / N.M. Chistovalova, E.I. Mysov, M.E. Vol'pin // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1974. – Vol. 72, № 2. – P. 163-170. – doi: 10.1016/s0022-328x(00)81489-8.

99. Mansuy, D. Coupure de liaisons silicium—carbone par des complexes du platine(II): I. Coupure des alkyl- et arylsilanes; nature des complexes reactifs / D. Mansuy, J. Puset, J.C. Chottard // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1976. – Vol. 105, № 2. – P. 169-178. – doi: 10.1016/s0022-328x(00)88953-6.

100. Fitch, J.W. Vinylmetallics as ligands. VI. Preparation and stabilities of a series of vinylsilane-platinum(0) complexes / J.W. Fitch, K.C. Chan, J.A. Froelich // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1978. – Vol. 160, № 2. – P. 477-497. – doi: 10.1016/s0022-328x(00)89104-4.



101. Haschke, E.M. Vinylmetallics as ligands III. Synthesis and characterization of potassium trichloro(trimethylvinylsilane)platinate(II) / E.M. Haschke, J.W. Fitch // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1973. – Vol. 57, № 2. – P. C93-C94. – doi: 10.1016/s0022-328x(00)86597-3.

102. Lewis, L.N. Hydrosilylation. A "Homogeneous" Reaction Really Catalyzed by Colloids / L.N. Lewis, N. Lewis, R.J. Uriarte // *Adv. Chem.* – 1992. – P. 541-549. – doi: 10.102/ba-1992-0230.ch037.

103. Lewis, L.N. Preparation and structure of platinum group metal colloids: without solvent / L.N. Lewis, N. Lewis // *Chemistry of Materials*. – 1989. – Vol. 1, № 1. – P. 106-114. – doi: 10.1021/cm00001a021.

104. Stein, J. In situ determination of the active catalyst in hydrosilylation reactions using highly reactive Pt(0) catalyst precursors / J. Stein, L.N. Lewis, Y. Gao [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121, № 15. – P. 3693-3703. – doi: 10.1021/ja9825377.

105. Markó, I.E. Selective and efficient platinum(0)-carbene complexes as hydrosilylation catalysts / I.E. Marko, S. Sterin, O. Buisine [et al.] // *Science*. – 2002. – Vol. 298, № 5591. – P. 204-206. – doi: 10.1126/science.1073338.

106. Galeandro-Diamant, T. Platinum nanoparticles in suspension are as efficient as Karstedt's complex for alkene hydrosilylation / T. Galeandro-Diamant, M.L. Zanota, R. Sayah [et al.] // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51, № 90. – P. 16194-16196. – doi: 10.1039/C5CC05675F.

107. Miao, Q.J. Silica-supported Karstedt-type catalyst for hydrosilylation reactions / Q.J. Miao, Z.P. Fang, G.P. Cai // *Catalysis Communications*. – 2003. – Vol. 4, № 12. – P. 637-639. – doi: 10.1016/j.catcom.2003.10.006.

108. Ondar, E.E. Evidence for the "cocktail" nature of platinum-catalyzed alkyne and alkene hydrosilylation reactions / E.E. Ondar, J.V. Burykina, V.P. Ananikov // *Catalysis Science & Technology*. – 2022. – Vol. 12, № 4. – P. 1173-1186. – doi: 10.1039/D1CY02006D.

109. Wagner, G.H. Reactions of vinyltrichlorosilane and vinyltriethoxysilane / G.H. Wagner, D.L. Bailey, A.N. Pines [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry. – 1953. – Vol. 45, № 2. – P. 367-374. – doi: 10.1021/ie50518a036.

110. Sommer, L.H. Vinylsilanes, chlorovinylsilanes and  $\beta$ -styryltrimethylsilane. Further studies on the  $\alpha$ -silicon effect and  $\beta$ -eliminations involving silicon / L.H. Sommer, D.L. Bailey, F.C. Whitmore // Journal of the American Chemical Society. – 1954. – Vol. 76, № 6. – P. 1613-1618. – doi: 10.1021/ja01635a044.

111. Jarvie, A.W.P. The anomalous properties of *P*-functional organosilicon compounds / A.W.P. Jarvie // Organometal. Chem. Rev. A. – 1970. Vol. 6. – P. 153-207.

112. Sommer, L.H. Stereochemistry, Mechanism and Silicon / L.H. Sommer. – McGraw-Hill Book. N.Y., 1965. – 189 p.

113. Bott, R.W. Organosilicon compounds XXXIV. The rearrangement of aryldimethyl(chloromethyl)-silanes catalysed by aluminium chloride. With a note on siliconium ions / R.W. Bott, C. Eaborn, B.M. Rushton // Journal of Organometallic Chemistry. – 1965. – Vol. 3, № 6. – P. 455-463. – doi: 10.1016/s0022-328x(00)83575-5.

114. Sommer, L.H. Siliconium ions and carbonium ions as reaction intermediates / L.H. Sommer, G.A. Baughman // Journal of the American Chemical Society. – 1961. – Vol. 83, № 15. – P. 3346-3347. – doi: 10.1021/ja01476a048.

115. Grunwald, E. The correlation of solvolysis rates / E. Grunwald, S. Winstein // Journal of the American Chemical Society. – 1948. – Vol. 70, № 2. – P. 846-854. – doi: 10.1021/ja01182a117.

116. Baughman, G.A. Kinetics and mechanisms for the elimination reactions of  $\beta$ -haloalkylsilanes: Dissertation Abstr. / G.A. Baughman. – USA, 1961.

117. Hoffman, H.M.R. Concerning E1cb reactions / H.M.R. Hoffman // Tetrahedron Letters. – 1967. – Vol. 8, № 45. – P. 4393-4395. – doi: 10.1016/s0040-4039(01)89521-6.

118. Davidson, I.M.T. Gas-phase reactions of halogenoalkylsilanes. Part IV. 1-Chloroethyl-diethylchlorosilane and 2-chloroethyltrialkylsilanes / I.M.T. Davidson, M.R. Jones, C. Pett // *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*. – 1967. – P. 937-940. – doi: 10.1039/J29670000937.

119. Воронков, М.Г. Свойства и превращения Si-H в кремнийорганических соединениях / М.Г. Воронков, В.Б. Пухнарович // *Известия АН СССР. Серия: Химия*. – 1982. – № 5. – С. 1056-1076.

120. Егорочкин, А.Н. Зависимость интенсивности полос валентных колебаний связи Si-H в кремнийорганических соединениях ряда  $RR'R''SiH$  от индуктивного эффекта заместителей / А.Н. Егорочкин, Н.С. Вязанкин, Н.С. Осташева [и др.] // *Доклады АН СССР*. – 1973. – Т. 210, № 5. – С. 1094-1097.

121. Egorochkin, A.N. The intensity of Si-H stretching modes and the effect of  $d_{\pi} - p_{\pi}$  interaction in organosilicon compounds of the type  $RR'R''SiH$  / A.N. Egorochkin, N.S. Vyazankin, N.S. Ostasheva [et al.] // *J. Organometall. Chem.* – 1973. – Vol. 59. – P. 117-123. – doi:10.1016/s0022-328x(00)95026-5.

122. Воронков, М.Г. Дипольные моменты и полярность связи Si-H в кремнийорганических соединениях / М.Г. Воронков, Г.И. Лебедева // *ЖОХ*. – 1976. – Т. 46, № 11. – С. 2528-2531.

123. Минкин, В.И. Дипольные моменты в органической химии / В.И. Минкин, О.А. Осипов, Ю.А. Жданов. – Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1968. – 246 с.

124. Карцев, Г.Н. Дипольные моменты некоторых кремнийорганических соединений / Г.Н. Карцев, Я.К. Сыркин, В.Ф. Миронов [и др.] // *Доклады АН СССР*. – 1958. – Т. 122. – С. 99-102.

125. Хидекель, М.Л. Ядерный магнитный резонанс гидридов кремния / М.Л. Хидекель, А.Н. Егорочкин, В.А. Пономаренко [и др.] // *Известия АН СССР. ОХН*. – 1963. – Т. 6. – С. 1130-1132.

126. Егорочкин, А.Н. Дипольные моменты связи Si-H в соединениях кремния / А.Н. Егорочкин, Н.С. Вязанкин, М.Г. Воронков // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 211, № 4. – С. 859-861.

127. Волькенштейн, М.В. Колебания молекул / М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. – М.: Наука. 1972. – 700 с.

128. Орлов, И.Ф. Никелевый катализатор в реакциях органогидридсиланов с органическими кислотами / И.Ф. Орлов, Р.А. Богаткин, З.И. Сергеева [и др.] // ЖОХ. – 1963. – Т. 33, № 6. – С. 1934-1938.

129. Копылова, Л.И. Влияние характера лигандов у атома родия и природы растворителя на активность и селективность родиевых комплексов в реакции гидросилилирования фенилацетилена / Л.И. Копылова, В.Б. Пухнаревич, И.И. Цыганская [и др.] // ЖОХ. – 1981. – Т. 51, № 8. – С. 1851-1855.

130. Voronkov, M.G. Hydrosilylation of dialkenyl sulphides / M.G. Voronkov, V. Chvalovsky, S.V. Kirpichenko [et al.] // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1979. – Vol. 44, № 3. – P. 742-749. – doi:10.1135/cccc19790742.

131. Voronkov, M.G. The catalytic reactions of triethyl- and triethoxy-silane with unsaturated sulphides / M. G. Voronkov, N.N. Vlasova, S.A. Bolshakova [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 1980. – Vol. 190, № 4. – P. 335-341. – doi:10.1016/s0022-328x(00)90626-0.

132. Lukevics, E. The alcoholysis of Hydrosilanes / E. Lukevics, M. Dzintara // Journal of Organometallic Chemistry. – 1985. – Vol. 295, № 3. – P. 265-315. – doi:10.1016/0022-328x(85)80314-4.

133. Пухнаревич, В.Б. Реакции дегидроконденсации органилсиланов с образованием связи Si-Si / В.Б. Пухнаревич, М.Г. Воронков, Л.И. Копылова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 2. – С. 150-165. – doi:10.1070/RC2000v069n02ABEH000498.

134. Худобин, Ю.И. О реакции триалкил(арил)силанов с циклогексанолом / Ю.И. Худобин, Н.А. Сергеева, Н.П. Харитонов // ЖОХ. – 1967. – Т. 38, № 2. – С. 407-413.

135. Лукевиц, Э.Я. Кремнийорганические производные фурилкарбинолов и 5-замещенных фурфуроловых спиртов / Э.Я. Лукевиц, Ю.П. Ромадан, С.А. Гиллер [и др.] // Доклады АН СССР. – 1962. – Т. 145. – С. 806-808.

136. Лукевиц, Э.Я. Дегидроконденсация спиртов с триорганилсиланами в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  / Э.Я. Лукевиц, М.Г. Воронков // ХГС. – 1965. – № 2. – С. 171-178.

137. Лукевиц, Э.Я. Взаимодействие триэтилсилана с непредельными спиртами / Э.Я. Лукевиц, М.Г. Воронков // ХГС. – 1965. – № 2. – С. 179-186.

138. Ярош, О.Г. Триэтинилсилан и некоторые его Si-замещенные / О.Г. Ярош, И.М. Коротаева, М.Г. Воронков // Известия АН СССР. Серия: Химия. – 1978. – № 9. – С. 2147-2148.

139. Barnes, Jr G.H. Reaction of organohydrogenosilicon compounds with hydroxy compounds: Patent 665645 US / G.H. Barnes Jr, G.W. Schweitzer. – USA, 1957.

140. Лукевиц, Э.Я. Новый метод синтеза триалкилсиланолов / Э.Я. Лукевиц, М.Г. Воронков // Известия АН Латв. ССР. Серия: Химия. – 1961. – № 1. – С. 127.

141. Борисов, С.Н. О реакциях силанолов с гидридсиланами / С.Н. Борисов, Н.Г. Свиридова, В.С. Орлова // ЖОХ. – 1966. – Т. 36, № 4. – С. 687-692.

142. Лукевиц, Э.Я. Кремнеорганические соединения фуранового ряда. VII. Дегидроконденсация спиртов с триорганилсиланами в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  / Э.Я. Лукевиц, М.Г. Воронков // Химия гетероциклических соединений. – 1965. – № 2. – С. 171-178.

143. Лукевиц, Э.Я. Кремнийорганические соединения фуранового ряда. VIII. Взаимодействие триэтилсилана с непредельными спиртами / Э.Я. Лукевиц, М.Г. Воронков // Химия гетероцикл. соединений. – 1965. – № 2. – С. 179-186.

144. Миронов, В.Ф. Синтез непредельных кремнеорганических соединений на основе пропаргилового спирта / В.Ф. Миронов, Н.Г. Максимова. // Известия АН СССР. ОХН. – 1960. – С. 2059-2061.

145. Sommer, L.H. Stereochemistry of asymmetric silicon. XVI. Transition metal catalyzed substitution reactions of optically active organosilicon hydrides / L.H. Sommer, J.E. Lyons // *J. Am. Chem. Soc.* – 1969. – Vol. 91, № 25. – P. 7061-7067. – doi:10.1021/ja01053a028.

146. Лукевиц, Э.Я. Кремнеорганические соединения фуранового ряда. XII. Фурилорганилгидросиланы / Э.Я. Лукевиц, М.Г. Воронков // *Химия гетероцикл. соединений.* – 1966. – № 3. – С. 328-331.

147. Петров, А.Д. Синтез кремнийсодержащих простых виниловых эфиров / А.Д. Петров, С.И. Садых-Заде // *Доклады АН СССР.* – 1958. – Т. 121, № 1. – С. 119-122.

148. Петров, А.Д. Синтез новых видов кремнесодержащих мономеров / А.Д. Петров, В.Ф. Миронов, В.А. Пономаренко [и др.] // *Известия АН СССР.* – 1958. – № 8. – С. 954-963.

149. Комаров, Н.В. Синтез и некоторые превращения  $\varepsilon$ -кремнийсодержащих кетонов / Н.В. Комаров, В.К. Роман // *ЖОХ.* – 1964. – Т. 35, № 11. – С. 2017-2020.

150. Альбицкая, В.М. Присоединение триалкилсиланов к непредельным  $\alpha$ -оксидам / В.М. Альбицкая, И.Е. Шарикова, А.А. Петров // *ЖОХ.* – 1963. – № 33. – С. 3770.

151. Merker, R.L. Chemistry of Several Tetrasilylmetanes / R.L. Merker, M.J. Scott. // *J. Org. Chem.* – 1963. – Vol. 28. – P. 2717-2719. – doi:10.1021/jo01045a053.

152. Ярош, О.Г. Взаимодействие метилдиэтинилсилана с метанолом / О.Г. Ярош, М.Г. Воронков // *Известия АН СССР. Серия: Химия.* – 1975. – № 3. – С. 714-715.

153. Piers, W.E. Pentafluorophenylboranes: from obscurity to applications / W.E. Piers, T. Chivers // *Chemical Society Reviews.* – 1997. – Vol. 26, № 5. – P. 345-354. – doi: 10.1039/CS9972600345.

154. Parks, D.J. Tris(pentafluorophenyl)boron - catalyzed hydrosilation of aromatic aldehydes, ketones, and esters / D.J. Parks, W.E. Piers // *Journal of the*

American Chemical Society. – 1996. – Vol. 118, № 39. – P. 9440-9441. – doi: 10.1021/ja961536g.

155. Parks, D.J. Studies on the mechanism of  $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed hydrosilation of carbonyl functions / D.J. Parks, J.M. Blackwell, W.E. Piers // *The Journal of organic chemistry*. – 2000. – Vol. 65, № 10. – P. 3090-3098. – doi: 10.1021/jo991828a.

156. Gevorgyan, V. A novel  $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed reduction of alcohols and cleavage of aryl and alkyl ethers with hydrosilanes / V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson // *The Journal of organic chemistry*. – 2000. – Vol. 65, № 19. – P. 6179-6186. – doi: 10.1021/jo000726d.

157. Gevorgyan, V. A direct reduction of aliphatic aldehyde, acyl chloride, ester, and carboxylic functions into a methyl group / V. Gevorgyan, M. Rubin, J.X. Liu [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 66, № 5. – P. 1672-1675. – doi: 10.1021/jo001258a.

158. Bajracharya, G.B. Reduction of Carbonyl Function to a Methyl Group / G.B. Bajracharya, T. Nogami, T. Jin [et al.] // *Synthesis*. – 2004. – Vol. 2. – P. 308-311. – doi: 10.1055/s-2003-44356.

159. Blackwell, J.M.  $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed hydrosilation of enones and silyl enol ethers / J.M. Blackwell, D.J. Morrison, W.E. Piers // *Tetrahedron*. – 2002. – Vol. 58, № 41. – P. 8247-8254. – doi: 10.1016/S0040-4020(02)00974-2.

160. Blackwell, J.M.  $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed hydrosilation of imines via silyliminium intermediates / J.M. Blackwell, E.R. Sonmor, T. Scoccitti // *Organic Letters*. – 2000. – Vol. 2, № 24. – P. 3921-3923. – doi: 10.1021/ol006695q.

161. Blackwell, J.M. Mechanistic studies on selectivity in the  $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed allylstannation of aldehydes: is hypercoordination at boron responsible? / J.M. Blackwell, W.E. Piers, M. Parvez // *Organic Letters*. – 2000. – Vol. 2, № 5. – P. 695-698. – doi: 10.1021/ol0000105.

162. Rubin, M. Highly efficient  $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed hydrosilylation of olefins / M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – Vol. 67, № 6. – P. 1936-1940. – doi: 10.1021/jo016279z.

163. Blackwell, J.M. B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-catalyzed silylation of alcohols: a mild, general method for synthesis of silyl ethers / J.M. Blackwell, K.L. Foster, V.H. Beck // *The Journal of organic chemistry*. – 1999. – Vol. 64, № 13. – P. 4887-4892. – doi: 10.1021/jo9903003.

164. Gevorgyan, V. A novel reduction of alcohols and ethers with a HSiEt<sub>3</sub> catalytic B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-system / V. Gevorgyan, J.-X. Liu, M. Rubin // *Tetrahedron letters*. – 1999. – Vol. 40, № 50. – P. 8919-8922. – doi: 10.1016/S0040-4039(99)01757-8.

165. Rubinsztajn, S. Formation of siloxane bonds via new condensation process / S. Rubinsztajn, J.A. Cella // *Polym. Prepr.* – 2004. – Vol. 45, № 1. – P. 635-636.

166. Rubinsztajn, S. A new polycondensation process for the preparation of polysiloxane copolymers / S. Rubinsztajn, J.A. Cella // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38, № 4. – P. 1061-1063. – doi: 10.1021/ma047984n.

167. Chojnowski, J. Mechanism of the B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Reaction of Silyl Hydrides with Alkoxysilanes / J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, J.A. Cella [et al.] // *Kinetic and Spectroscopic Studies. Organometallics*. – 2005. – Vol. 24, № 25. – P. 6077-6084. – doi:10.1021/om050563p.

168. Klimova, N.V. Processes in H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O – Solvent Systems. Part I: Alcohol Solutions / N.V. Klimova, A.G. Ivanov, A.V. Lebedev [et al.] // *Dokl. Chem.* – 2022. – Vol. 504. – P. 88-91. – doi: 10.1134/S0012500822600122.

169. Klimova, N.V. Oxidation of octanol-2 with platinumchloric acid / N.V. Klimova, A.G. Ivanov, A.V. Lebedev [et al.] // Тезисы докладов XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021». – Санкт-Петербург, 2021. – С. 254.

170. Спектральная база данных органических соединений *SDBS* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb>.

171. Климова, Н.В. Коллоидная Pt<sup>0</sup> – гетерогенный катализатор гидросилилирования / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ, 2022. – С. 346.



172. Klimova, N.V. Processes in  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  – Solvent Systems. Part 2: Methylvinylsiloxane Solutions / N.V. Klimova, A.G. Ivanov, A.V. Lebedev [et al.] // Doklady Chemistry. – 2022. – Vol. 506, № 2. – P. 216-222. – doi: 10.1134/S0012500822600377.

173. Копылов, В.М. Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (обзор) / В.М. Копылов, Л.М. Хананашвили, О.В. Школьник [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т. 37, № 3. – С. 394-416.

174. Соммер, Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений / Л. Соммер. – М.: Мир, 1966. – 190 с.

175. Патент RU 2799051 C1, МПК B01G 23/42, B01G 21/08, B01G 37/04, B01G 31/16. Способ получения катализатора гидросилилирования / П.А. Стороженко, Н. В. Климова, А.Г. Иванов [и др.]; № 2022131273; заявл. 30.11.2022; опубл. 03.07.2023; Бюл. № 19.

176. Климова, Н.В. Дегидроконденсация арил(алкил)гидросиланов с метанолом / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] // Химия и технология органических веществ. – 2020. – № 4 (16). – С. 4-14. – doi: 10.54468/25876724\_2020\_4\_4.

177. Klimova, N.V. Methanolysis of aryl(alkyl)hydrosilanes and ahpc of their dehydrocondensation products / N.V. Klimova, A.G. Ivanov, M.G. Kuznetsova [et al.] // Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019: International conference. – Moscow, 2019. – P. 176.

178. Климова, Н.В. Получение метилфенил- и трифенилалкоксисиланов дегидроконденсацией триорганосиланов / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, М.Г. Кузнецова // Тезисы докладов XXI Менделеевский съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. – Т. 2а. – С. 247.

179. Патент RU 2687736 C1, МПК C07F 7/08, C07F 7/18. Способ получения симметричных метилфенилдисилоксанов и гексафенилдисилоксана дегидроконденсацией триорганосиланов / Н. В. Климова, А.Г. Иванов, М.Г. Кузнецова [и др.]; № 2018146589; заявл. 26.12.2018; опубл. 16.05.2019; Бюл. № 14.

180. Климова, Н.В. Синтез метилпентафенилдисилоксана / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] // Тезисы докладов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2022». – Суздаль, 2022. – Т. 2. – С. 33.

181. Воронков, М.Г. О составе платинового катализатора Спайера / М.Г. Воронков, В.Б. Пухнаревич, С.П. Сушинская [и др.] // Журнал органической химии. – 1971. – Т. 41, № 9. – С. 2102.

182. Лебедев, А.В. Особенности получения симметричных фенилсодержащих дисилоксанов с помощью реактива Гриньяра / А.В. Лебедев, П.А. Стороженко, А.Б. Лебедева [и др.] // Химия и технология органических веществ. – 2017. – № 4. – С. 4-12.

183. Marsmann, H. NMR Basic Principles and Progress / H. Marsmann. – Berlin: Springer-Verlag, 1981. – Vol. 17. – P. 65-235.

184. Иванов, А.Г. Управляемая ацидогидролитическая поликонденсация алкокси(органо)-силанов и силоксанов: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.08 / Иванов Анатолий Григорьевич; [Место защиты: Гос. науч.-исслед. ин-т химии и технологии элементоорг. соединений]. – Москва, 2013. – 141 с.

185. Климова, Н.В. Ацидогидролитическая сополиконденсация метилфенил- и дифенилметилметоксисиланов / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции молодых учёных «Инновационные материалы и технологии – 2020». – Минск, 2020. – С. 319-320.

186. Климова, Н.В. Синтез олигометилфенилсилоксанов ацидогидролитической сополиконденсацией  $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$  и  $\text{Me}_n\text{Ph}_{3-n}\text{SiOMe}$  ( $n=0-2$ ) / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] // Тезисы докладов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры – 2020». – Москва, 2020. – С. 471.

187. Климова, Н.В. Перспективные технологии получения олигомерных метил(фенил)силоксанов / Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев [и др.] //

Полимерные материалы и технологии. – 2023. – Т. 9, № 3. – С. 55-62. – doi: 10.32864/polymmattech-2023-9-3-55-62.

188. Ahn, H.W. Synthesis and Characterization of Cis- and Trans-Trimethyltriphenylcyclotrisiloxane / H.W. Ahn, S.J. Clarson // J. Inorg. Organometall. Polymers. – 2001. – Vol. 11, №. 4. – P. 203-216. – doi: 10.1023/A:1020573010257.

189. Electron Ionization (EI) mass spectral library, NIST [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://chemdata.nist.gov>.

**ПРИЛОЖЕНИЕ.**

«УТВЕРЖДАЮ»

Временный генеральный  
директор АО «ГНИИХТЭОС»

В.Н.Захваткин

г. Москва

18 октября 2022 г.

**АКТ**

о внедрении результатов диссертационной работы Н.В.Климовой  
«Химические трансформации хлоридов платины в спиртовых и  
винилсилоксановых растворах. Синтез фенил(метил)олигосилоксанов»

Настоящим актом удостоверяем, что результаты диссертации Климовой Н.В. послужили основой для успешного внедрения новой двухстадийной технологии получения жидкости ФМ-1 методом ацидогидролитической поликонденсации метилфенилдиметоксисилана и метилдифенилметоксисилана в производство.

Технология внедрена на опытной установке в эмалированном реакторе объемом 100 л под кураторством разработчика технологии научного сотрудника Климовой Н.В.

На первой стадии нагреванием смеси метилдифенилсилана и метанола в среде 1,4-диоксана в присутствии катализатора Спайера с последующей вакуумной ректификацией смеси на колонне 10 т.т. получали дифенилметилметоксисилан.

На второй стадии смесь метилфенилдиметоксисилана с полученным дифенилметилметоксисиланом, ледяной уксусной кислотой нагревали до 140<sup>0</sup>С. После отгона легколетучих веществ и длительного вакуумирования смеси при температуре 300<sup>0</sup>С при остаточном давлении 1-2 мм Hg на обогреваемой ректификационной колонне 10 т.т., в виде кубового остатка выделяли светло-коричневую жидкость, из которой дополнительной перегонкой получали бесцветную прозрачную жидкость, по всем показателям удовлетворяющую требованиям ТУ 6-02-758-73 для жидкости ФМ-1.

Начальник лаборатории 14/2,  
кандидат химических наук

Иванова В.И.