

УДК 541.138.2:547.1'128

## Электрогенерированные диорганилсиланоны в синтезе функциональных силоксанов

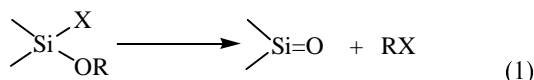
В. В. Жуйков

ВЯЧЕСЛАВ ВИКТОРОВИЧ ЖУЙКОВ (V. Jouikov) — доктор химических наук, профессор, лаборатория молекулярной и макромолекулярной электрохимии, Университет Ренн, Франция. Область научных интересов: реакционная способность низко- и высококоординированных органических соединений кремния в электрохимически иницируемых реакциях переноса электрона, электросинтез элементоорганических соединений (S, Se, Si, Ge).

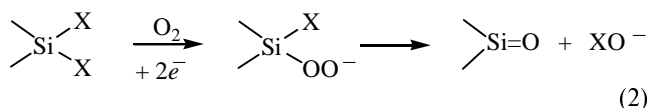
UMR 6510, Laboratory of Molecular and Macromolecular Electrochemistry, University of Rennes I, Av. de General Leclerc, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France, tel. 33 + (2)2323-6293, fax 33 + (2)2323-6292, E-mail vjouikov@univ-rennes1.fr

Диорганилсиланоны общей формулы  $R_2Si=O$ , по видимому, являются последними из соединений кремния с кратными связями, еще не полученных в индивидуальном виде. Между тем промежуточное образование силанонов предполагается во многих реакциях кремнийорганических соединений, например при взаимодействии дихлорсиланов с гексаметилдисилоксаном в присутствии  $HClO_4$  [1], в реакциях силенов и силиленов [2–4] с кислородсодержащими соединениями типа ДМСО, кетонами и эпоксидами, в реакциях гидросиланов  $Me_{4-n}SiH_n$  с кислородом и озоном [5, 6], тетрахлорсилана с кислородом [7], дихлорсиланов [8] и трихлорсиланов [9] с ДМСО, дихлорсиланов с оксидами металлов [10] и натриевыми или аммониевыми солями кислородсодержащих кислот [10, 11] и др.

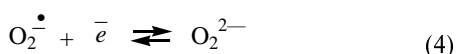
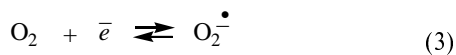
Согласно концепции  $\alpha$ -элиминирования, развитой М.Г. Воронковым [10, 12], образование силанонов можно ожидать в реакциях соединений кремния, имеющих в своей структуре фрагмент  $>Si(X)OR$ :



В развитие этой концепции мы предложили [13] электрохимический метод генерации силанонов, основанный на превращении дихлор или диалкокси бифункциональных соединений  $R_2SiX_2$  в присутствии восстановленных форм кислорода [13]:



Поскольку  $O_2$  в обычных условиях не реагирует с исходными соединениями, его активация осуществляется электрохимически. Известно [14], что в апротонных растворителях восстановление  $O_2$  на катоде протекает в две одноэлектронные стадии (ур. 3, 4) с потенциалами около  $E_1 \cong -0,75$  В и  $E_2 \cong -2,0$  В (отн. н.к.э.):



Электроаналитические исследования показывают, что активной формой в предложенном процессе является супероксид анион-радикал [15], ток окисления которого исчезает при добавлении в раствор субстрата-предшественника силанона (рис. 1) [16].

Диорганилдиалкоксисиланы в доступной области потенциалов не восстанавливаются [17], а дихлорсиланы электрохимически неактивны при потенциалах первой стадии восстановления кислорода [18], поэтому генерирование супероксид-аниона может осуществляться в их присутствии. Линейные и циклические силоксаны (гексаметилдисилоксан — ГМДС,  $D_3$ ,  $D_4$  и  $D_5$ )\*, которые использовали в качестве ловушек силанонов, также не подвергались восстановлению и не

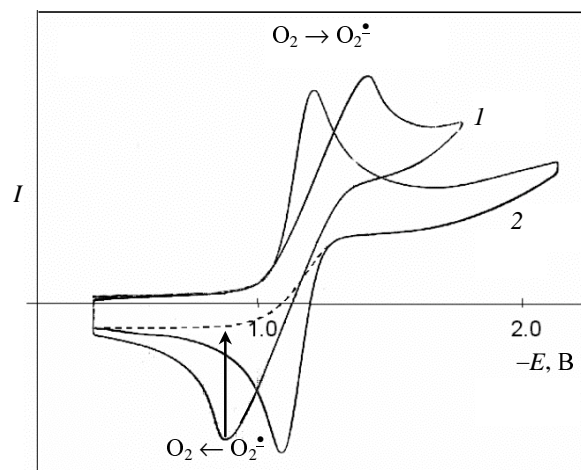


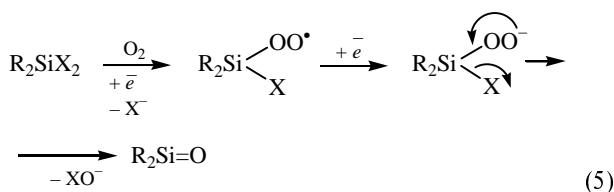
Рис. 1. Вольтамперные кривые насыщенных растворов  $O_2$  в ТГФ (1) и ДМФ (2).

Фоновый электролит 0,1 М  $Bu_4NPF_6$ , рабочий электрод — стеклоуглеродный диск диаметром 0,8 мм, скорость развертки  $v = 200$  мВ/с. Кривая обратной развертки в присутствии  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль  $Ph_2Si(OMe)_2$  показана пунктирной линией

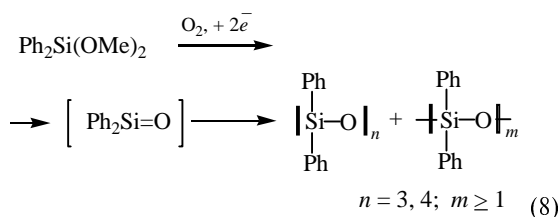
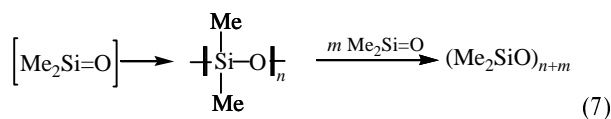
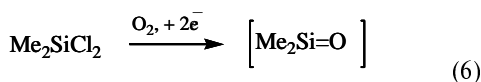
\* Здесь и далее используются обозначения согласно силоксановой номенклатуре Джeneral Электрик:  $Me_3SiO = M$ ,  $Me_2SiO = D$ ; т.о. гексаметилдисилоксан  $Me_3SiOSiMe_3 = MM$ , гексаметилциклотрисилоксан  $(Me_2SiO)_3 = D_3$ ,  $Me_3SiOSi(Ph)_2OSiMe_3 = MD^{Ph}M$  и т.д.

реагировали ни с кислородом, ни с его восстановленными формами [19].

Механизм взаимодействия  $O_2^{\bullet -}$  с бифункциональными силанами  $R_2SiX_2$  ( $X = Cl, OAlk$ ) детально не изучен. Предполагается [16], что реакция протекает через нуклеофильную атаку супероксида на молекулу силана с последующим гомогенным или гетерогенным восстановлением получающегося силилпероксидного радикала до аниона и отщеплением группы  $OX^-$  в результате внутримолекулярной нуклеофильной реакции:

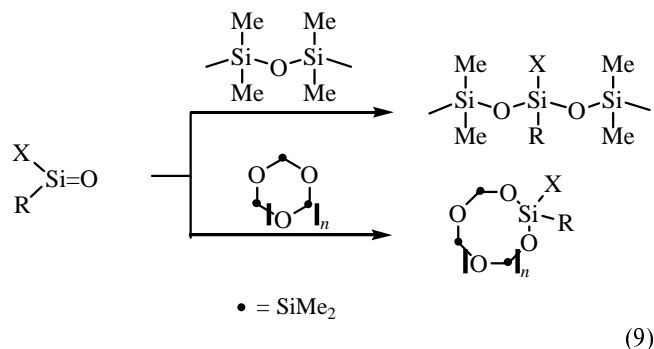


При электролизе кислорода в ДМФ в присутствии  $R_2SiX_2$  на фоне 0,1 M раствора  $Bu_4NPF_6$  выделены линейные и циклические силоксаны, обычно производные гексаорганициклотрисилоксана, и октаорганициклотетрасилоксана, а также высшие силоксаны. Силоксановые продукты образуются в результате автоциклизации промежуточных силанонов  $[R_2Si=O]$  и их последующего внедрения в связи  $Si-O$  первичных силоксанов [19, 20]:

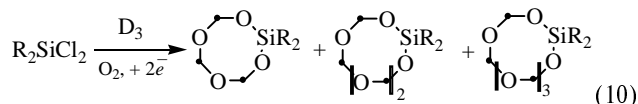


Если указанные силоксаны изначально присутствуют в растворе, то промежуточный силанон внедряется в их молекулы с образованием гетерозамещенных силоксанов (рис. 2). Выход продуктов зависит от  $Q$ . Так как скорость образования силанона ограничена скоростью генерации  $O_2^{\bullet -}$  на катоде, то промежуточный силанон всегда находится в присутствии избытка других реагентов. Поскольку все реакции в данном процессе второго порядка, то внедрение силанона в молекулы-ловушки оказывается предпочтительнее его автоциклизации. Действительно, при проведении процесса в присутствии гексаметилдисилоксана (ГМДС),  $D_3$  или  $D_4$ , продукты автоциклизации практически не

образуются [20] ( $X =$  органический или функциональный заместитель, см. табл. 1 и 2):



Помимо основного продукта внедрения силанона в молекулу-ловушку, всегда образуется заметное количество продуктов, являющихся производными циклосилоксанов с иным числом атомов кремния, чем исходный силоксан (табл. 1):



Очевидно, эти продукты образуются в результате диспропорционирования циклических соединений [21] под действием тепла, выделяемого в ходе электролиза, поскольку в неохлаждаемой ячейке температура обычно поднимается до 45–55 °С. Электролиз [восстановление  $O_2$  в системе  $Ph_2Si(OMe)_2-D_4$ ] при  $-10$  °С приводит к тому [22], что циклосилоксан, производный от  $D_4$ , является основным [22] (рис. 3).

Присутствие двух уходящих групп в молекуле  $R_2SiX_2$  очень существенно, поскольку при использовании в данном процессе монохлор- или моноалкоксиланов образуются силилпероксиды [23], но никаких продуктов функционализации силоксанов при этом не наблюдается. При использовании же триал-

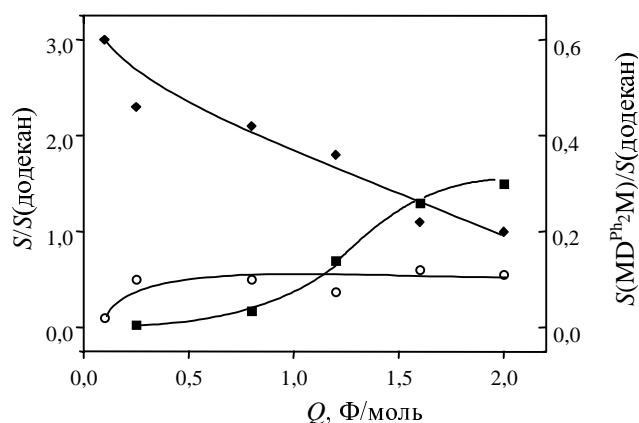


Рис. 2. Распределение продуктов электролиза в зависимости от количества пропущенного электричества  $Q$  в ходе функционализации  $D_3$  дифенилсиланом в ДМФ / 0,1 M  $Bu_4NPF_6$ .

Площади пиков продуктов по отношению к площади пика стандарта (додекан): левая шкала —  $Ph_2Si(OMe)_2$  (◆) и  $D_3D^{Ph_2}$  (■), правая шкала —  $MD^{Ph_2M}$  (○)

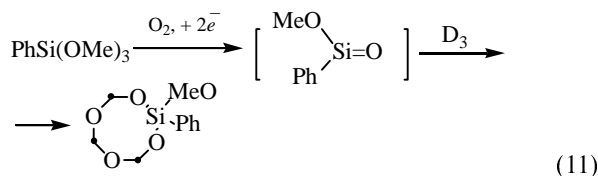
Таблица 1

Внедрение фрагмента R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SiO в перметилсилоксаны при электрохимической активации субстратов R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> (X = Cl, OAlk) в ДМФ/0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

Субстрат	Силоксан	Ф/моль*	Продукты
Ph <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	2,1	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{-SiPh}_2} + \overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-SiPh}_2}$ (3:1)
Ph <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	D <sub>4</sub>	2,2	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{-SiPh}_2} + \overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-SiPh}_2}$ (5:1)
CH <sub>2</sub> CH(Ph)SiCl <sub>2</sub>	D <sub>4</sub>	2,2	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-Si(Ph)CH=CH}_2}$
Oct(Me)SiCl <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	2,3	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-Si(Me)Oct}}$
Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	2,0	D <sub>4</sub> + D <sub>5</sub> (следы)
Ph <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>2</sub>	D <sub>4</sub>	2,0	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-SiPh}_2} + \overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{-SiPh}_2}$ (4:1)
	D <sub>3</sub>	1,9	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-SiPh}_2} + \overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{-SiPh}_2}$ (3:1)
Ph <sub>2</sub> Si(OEt) <sub>2</sub>	ГМДС	2,1	CH <sub>3</sub> SiOSiPh <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub>
Me(H)Si(OEt) <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	2,0	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-Si(H)Me}} + \overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{-Si(H)Me}} +$
			$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_5\text{-Si(H)Me}}$ (25:8:1)

\* В расчете на 1 моль R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>

коксисиланов RSi(OAlk)<sub>3</sub>, например триметоксифенилсилана, отщепление двух алкоксигрупп приводит к образованию органилалкоксисиланона [R(MeO)Si=O], тогда как третья сохраняется в целевом продукте:



Данный метод позволяет вводить различные заместители в молекулы силоксанов, в частности, используя перметилированные соединения с целью получения

мономеров и олигомеров для последующего синтеза кремнийсодержащих продуктов по реакции диспропорционирования силоксанов [24]. Некоторые примеры функционализации силоксанов электрогенерированными силанонами приведены в табл. 1. 2.

Помимо заместителей типа Me, Ph, винил (Vi), H и OAlk (см. табл. 1), электрогенерирование силанонов позволяет вводить в молекулы перметилсилоксанов алкильные цепи, несущие такие группы как CF<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, CN, Cl (табл. 2) [22]. Существенным отличием данного метода синтеза силоксанов от других является то, что отпадает необходимость защиты тех или иных функциональных групп. Использование D<sub>3</sub> в качестве ловушки в случае с тетраэтоксисиланом (как предшественником силанона) не приводит к образованию ожидаемого спиросилана, а дает смесь олигосилоксанов. Напротив, когда в качестве ловушки в данном процессе был взят ГМДС, то образуется бис-(триметилсилоксидиэтоксисилан).

Еще один аспект использования электрогенерированных силанонов — в качестве ловушки силанонов могут использоваться соединения со связью Si—H (табл. 3). Данный процесс предоставляет уникальную воз-

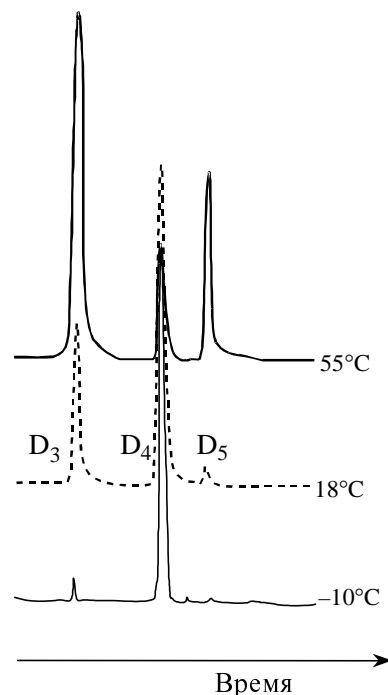


Рис. 3. Распределение циклосилоксановых продуктов производных D<sub>4</sub> при электролизе O<sub>2</sub>/Ph<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>/D<sub>4</sub> в зависимости от температуры

Внедрение фрагмента R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SiO в силоксаны при электрохимической активации функциональных силанов R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> в ДМФ/0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> при 45 °С

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Силоксан	Ф/моль	Продукты
Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	MeO	D <sub>3</sub>	2,2	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-Si} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_3\text{CF}_3 \\ \diagdown \text{Me} \end{array}}$ , $\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{-Si} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_3\text{CF}_3 \\ \diagdown \text{Me} \end{array}}$
Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	EtO	D <sub>3</sub>	2,2	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-Si} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\ \diagdown \text{Me} \end{array}}$
Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Cl	D <sub>3</sub>	1,9	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-Si} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_3\text{Cl} \\ \diagdown \text{Me} \end{array}}$ , $\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{-Si} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_3\text{Cl} \\ \diagdown \text{Me} \end{array}}$
Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	Cl	D <sub>3</sub>	2,0	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-Si} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_3\text{CN} \\ \diagdown \text{Me} \end{array}}$
Ph	MeO	MeO	D <sub>3</sub>	1,9	$\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{-Si} \begin{array}{l} \diagup \text{OMe} \\ \diagdown \text{Ph} \end{array}}$ , $\overline{\text{O}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{-Si} \begin{array}{l} \diagup \text{OMe} \\ \diagdown \text{Ph} \end{array}}$
EtO	EtO	EtO	ГМДС	1,8	(Me <sub>3</sub> SiO) <sub>2</sub> Si(OEt) <sub>2</sub>

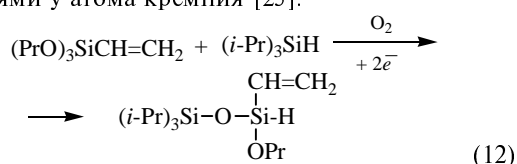
Таблица 2

Таблица 3

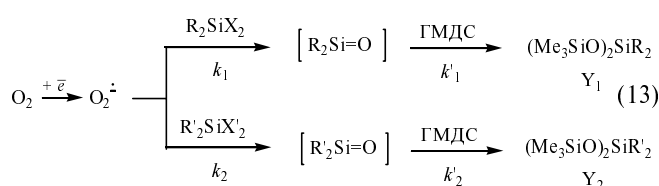
Электросинтез полифункциональных силоксанов путем внедрения силанов по связи Si—H триорганосиланов R<sub>3</sub>SiH в ДМФ/0,1 М Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

Субстрат	Силан	Ф/моль	Продукты
Ph <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> SiH	1,9	Et <sub>3</sub> SiOSiPh <sub>2</sub> H
Ph <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub> SiH	1,9	Ph <sub>3</sub> SiOSiPh <sub>2</sub> H
CH <sub>2</sub> =CHSi(OPr) <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> SiH	2,0	Et <sub>3</sub> SiO—Si(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H PrO
CH <sub>2</sub> =CHSi(OPr) <sub>3</sub>	(i-Pr) <sub>3</sub> SiH	2,1	(i-Pr) <sub>3</sub> SiO—Si(CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> H PrO

возможность получения силанов с четырьмя различными заместителями у атома кремния [25]:



Как правило скорость образования силановов медленнее скорости их последующих реакций в растворе, по крайней мере для простых заместителей у кремния (типа Me, Vi, Et, Ph). Наличие следовых количеств продуктов автоциклизации при электролизе с ловушками силанов свидетельствует о том, что выполняются следующие кинетические условия:  $k_1 \ll k_1'$  и  $k_2 \ll k_2'$ . Следовательно, реакции с константами  $k_1$  и  $k_2$  являются лимитирующими [26]. Такая кинетическая схема позволяет применить метод конкурентных реакций для изучения относительной кинетики процесса. Этот метод при соблюдении определенных условий (одинаковый механизм процесса, соотношение концентраций  $C_{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_2} = C_{\text{PhViSiCl}_2} \gg C_{\text{O}_2}$  и низкая степень конверсии,  $\alpha \approx 5\%$  [27]) позволяет определить соотношение  $k_1 / k_2$  из соотношения выходов соответствующих продуктов,  $Y_1/Y_2$ :



На примере экспериментов с парными соединениями Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>/ViPhSiCl<sub>2</sub> и Ph<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>/ViPhSi(OMe)<sub>2</sub> (схема с одним электрогенерируемым реагентом и двумя субстратами), было показано, что в ряду соединений с уходящими группами одного типа (хлорсиланы или диалкоксиланы) замещение Ph-группы на винильную (Vi) способствует ускорению процесса примерно в 3 раза,  $k_{\text{Ph}_2}/k_{\text{PhVi}} = 0,31$  [25–27].

Природа уходящей группы R<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub> играет важную роль в селективности процесса. Хлорсиланы в два раза более реакционноспособны, чем диалкоксиланы с одинаковыми заместителями R у атома кремния. Это обстоятельство при прочих равных условиях соответствует принципу соотношения активности и селективности: в реакциях диалкоксиланов образуется

меньше побочных продуктов, чем в реакциях дихлорсиланов [19, 22].

Поскольку рассматриваемый высокоэффективный процесс позволяет вводить широкий круг функциональных групп в молекулы перметилсилоксанов, перспективна идея проведения его в новых для электрохимии средах — ионных жидкостях (ИЖ)\* [28]. ИЖ обладают высокой полярностью и химической инертностью, для них характерны широкий диапазон доступных потенциалов, хорошая растворимость органических субстратов и легкость выделения конечных продуктов простой экстракцией [29–31].

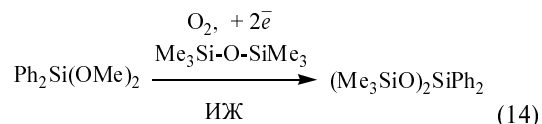
При проведении силановой функционализации в ИЖ возникают две основные трудности, связанные со спецификой этих сред. Первая, если в структуре ИЖ имеется подвижный протон, то протонирование супероксид-аниона [32, 33] может заметно конкурировать с образованием силанона. Вторая, несмотря на высокую растворимость кислорода в ионных жидкостях, его коэффициент диффузии в этих средах в 200–400 раз ниже, чем в традиционных электрохимических растворителях (АН, ДМФ, ТГФ) [34–36], что, учитывая уравнение

$$i = f(D^{1/2})$$

где  $D$  — коэффициент диффузии субстрата, снижает диффузионный ток в 15–20 раз. Это обстоятельство требует заметного увеличения длительности электролиза или/и площади электрода.

Добавка фторированных соразтворителей (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>F<sub>10</sub>) к ИЖ позволяет значительно повысить растворимость кислорода и понизить вязкость раствора. Однако, поскольку электрогенерированный O<sub>2</sub><sup>•-</sup> реагирует с соединениями со связями C(sp<sup>2</sup>)-F [37], то для данной цели подходят только алифатические фторпроизводные. Чтобы обойти это препятствие, была использована комбинированная ионная жидкость — [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>8</sub>F<sub>18</sub>] • NTf<sub>2</sub>, сочетающая в себе пиридиниевое основание и перфторированный алифатический радикал. Использование этой ИЖ и ее нефторированного аналога [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NC<sub>18</sub>H<sub>38</sub>] • NTf<sub>2</sub> (Tf — трифлаг) (рис. 4) позволяет увеличить растворимость кислорода на 105 и 87%, соответственно\*\*, [31] и обеспечить стабильность супероксид-анионов, сравнимую с их стабильностью в ДМФ.

Контрольные эксперименты свидетельствуют о том, что механизм генерирования силановов и их реакций в ИЖ не меняется [22]. Как и в обычных растворителях, восстановление O<sub>2</sub> в присутствии смеси Ph<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>/ГМДС приводит к образованию продуктов внедрения группы Ph<sub>2</sub>SiO в молекулу дисилоксана [31]:



\* ИЖ служит одновременно фоновым электролитом и растворителем.

\*\* По сравнению с током восстановления в ИЖ [NC(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, являющейся аналогом системы CH<sub>3</sub>CN/(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>.

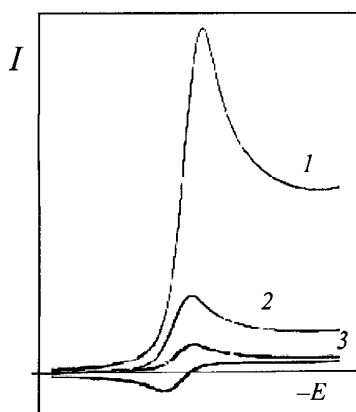
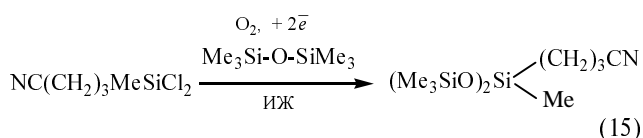


Рис. 4. Вольтамперные кривые восстановления  $O_2$  при  $\nu = 200$  мВ/с в насыщенных растворах:

1 — ДМФ/0,1 М  $Bu_4NPF_6$ ; 2 —  $[C_5H_5NC_8F_{18}] \cdot NTf_2$  (ИЖ-F<sub>18</sub>); 3 —  $[C_5H_5NC_{18}H_{38}] \cdot NTf_2$  (ИЖ-H<sub>38</sub>)



При использовании в этом процессе предшественников силанов с функциональными группами  $NC(CH_2)_3(Me)SiCl_2$ ,  $H_2N(CH_2)_3(Me)Si(OEt)_2$  и  $CF_3(CH_2)_3(Me)Si(OMe)_2$ , были получены соответствующие циано-, amino- и трифторметилсодержащие силосановые продукты (табл. 4) [31, 38].

По сравнению с данными электролиза в ТГФ и ДМФ [19, 26] процесс в ИЖ протекает с лучшей хемоселективностью и, что более важно, с заметным меньшим образованием продуктов диспропорционирования циклосилоксанов [38].

Продукты выделяют из электролита простой экстракцией, причем ИЖ после их отделения и, при не-

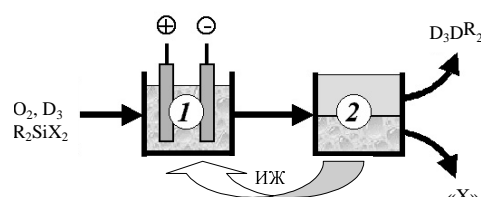


Рис. 5. Электросинтез функциональных циклосилоксанов  $D_3-4DR_2$  в ионных жидкостях:

1 — электролизер, 2 — экстрактор

обходимости, корректировки состава можно использовать повторно с новой порцией исходных соединений (рис. 5). Подобный процесс был осуществлен в смеси  $[C_5H_5NC_8F_{18}] \cdot NTf_2 / [C_5H_5NC_8H_{18}] \cdot NTf_2$  с  $CF_3(CH_2)_3(Me)Si(OMe)_2$  как субстратом и  $D_3$  как ловушкой силанов [39] в соотношении (10:1). Выход фторированного продукта в первом электролизе (см. табл. 4) составил 61%; повторная загрузка  $CF_3(CH_2)_3(Me)Si(OMe)_2$  и  $D_3$  и пропускание 2,4 Ф/моль электричества позволили получить тот же продукт с выходом 59%; третья загрузка была менее эффективной — выход только 31%, но после дополнительной очистки ИЖ пропусканием ее через слой активированного угля выход с четвертой загрузкой составил 64%.

Высокая хемоселективность, простота выделения продуктов и возможность многократного использования ИЖ делают эти среды весьма перспективными для данного процесса и, видимо, для органической электрохимии в целом. Очевидно, природа ИЖ является важным фактором, влияющим на эффективность процесса, хотя трудно дать какие-либо более конкретные рекомендации для выбора ИЖ кроме их химической и электрохимической стабильности и растворимости продуктов в этих средах.

Таким образом, мягкие условия генерирования силанов электрохимическим методом в классических растворах и ионных жидкостях позволяют селек-

Таблица 4

Силановая функционализация гексаметилсилоксанов в ИЖ при  $P = 1$  атм,  $T = 22$  °С

Субстрат	Силоксан	ИЖ	Ф/моль	Продукты
$Ph_2Si(OMe)_2$	ГМДС	$Me_3BuN \cdot NTf_2$	2,3	$Me_3SiOSiPh_2OSiMe_3$
$PhSi(OMe)_3$	$D_3$	$[C_5H_5NC_{18}H_{38}] \cdot NTf_2$	1,6	$\overline{O(Me_2SiO)_3-Si(Ph)OMe} + \overline{O(Me_2SiO)_4-Si(Ph)OMe}$ (4:1)
$NC(CH_2)_3(Me)SiCl_2$	ГМДС	$[C_5H_5NC_8H_{18}] \cdot NTf_2$	2,2	$Me_3SiO \begin{matrix} (CH_2)_3CN \\ \diagdown \\ Me \end{matrix}$
$NC(CH_2)_3(Me)SiCl_2$	$D_3$	$Me_3BuN \cdot NTf_2$	2,0	$\overline{O(Me_2SiO)_3-Si} \begin{matrix} (CH_2)_3CN \\ \diagdown \\ Me \end{matrix}$
$H_2N(CH_2)_3(Me)Si(OEt)_2$	ГМДС	$[C_5H_5NC_8F_{18}] \cdot NTf_2^*$	2,1	$(Me_3SiO)_2Si \begin{matrix} (CH_2)_3NH_2 \\ \diagdown \\ Me \end{matrix}$
$Cl(CH_2)_3(Me)SiCl_2$	$D_3$	$[C_5H_5NC_8F_{18}] \cdot NTf_2^*$	2,0	$\overline{O(Me_2SiO)_3-Si} \begin{matrix} (CH_2)_3Cl \\ \diagdown \\ Me \end{matrix}$
$CF_3(CH_2)_3(Me)Si(OMe)_2$	$D_3$	$[C_5H_5NC_8F_{18}] \cdot NTf_2^*$	2,1	$\overline{O(Me_2SiO)_3-Si} \begin{matrix} (CH_2)_3CF_3 \\ \diagdown \\ Me \end{matrix}$

\* Поскольку при комнатной температуре  $[C_5H_5NC_8F_{18}] \cdot NTf_2$  находится в твердом состоянии, была использована его смесь 10:1 с жидким нефторированным аналогом  $[C_5H_5NC_8H_{18}] \cdot NTf_2$

тивно вводить в молекулы линейных и циклических силоксанов различные заместители, например Alk, Ph, винил (Vi), OAlk, CF<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, CN, Cl и SiH. Описанный метод, очевидно, представляет удобную альтернативу для синтеза и функционализации силоксанов.

**Экспериментальная часть.** Вольтамперные исследования проводили с помощью потенциостата EG&G 362, для препаративных электролизис использовали потенциостат-гальваностат PRT 40-IX (Tacussel) в трехэлектродном режиме. Потенциалы измеряли относительно Ag/0,1 M AgNO<sub>3</sub> в CH<sub>3</sub>CN. Графитовый цилиндр диаметром 15 мм служил катодом и одновременно трубкой для барботирования кислорода через раствор, анодом служила полоска из стеклоглеродного войлока. Хроматографический анализ проводили на хроматографе Shimadzu GC-14A на 0,25 мм капиллярной колонке (OPTIMA-240, Machereil—Nagel). Хромато-масс анализы выполняли на приборе HP-5973 MSD (Agilent Technologies), газ-носитель He, напряжение ионизации 70 кВ.

Все электролизис проводили в атмосфере сухого аргона. Основному электролизу предшествовал предэлектролиз для удаления следов воды согласно процедуре, предложенной Биран [40]. Для этого раствор Me<sub>3</sub>SiCl (10<sup>-3</sup> M) и Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (10<sup>-2</sup> M) в 25 мл ДМФ выдерживали при -1,0 В в течение 1,5 ч, чтобы восстановить протоны, образующиеся в результате гидролиза хлорсилана остаточной водой. После этого 10<sup>-2</sup> моля дихлор- или диалкоксисилана и 4·10<sup>-3</sup> моля соединения-ловушки добавляли в раствор, потенциал рабочего электрода устанавливали в пределах -1,6÷-2,0 В для поддержания плотности тока 5—7 мА/см<sup>2</sup> при пропускании кислорода через раствор со скоростью 5 мл/мин. Электролизис заканчивали после пропускания около 2 Ф/моль электричества, фоновый электролит осаждали гексаном, полученный раствор концентрировали в вакууме, а продукты разделяли хроматографически на SiO<sub>2</sub>. При проведении электролизис в ионных жидкостях продукты экстрагировали диэтиловым эфиром.

ДМФ и ТГФ (Aldrich) сушили в колонке с нейтральной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активированной в вакууме при 150 °С. Хлорсиланы, алкоксисиланы, циклосилоксаны и ГМДС (ABCR, Gelest Inc) дополнительно очищали перегонкой, фоновый электролит Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Aldrich) хранили в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Кислород сушили последовательным пропусканием через концентрированную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и патрон с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Ионные жидкости готовили согласно описанным методикам [41, 42] и сушили в вакууме (3 мм рт.ст. при 80 °С). Содержание остаточной воды в них контролировали титрованием по Фишеру непосредственно перед электролизисом.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (грант 03-51-4164).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Voronkov M.G., Pavlov S.F., Dubinskaya E.I. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1976, v. 227, № 2, p. 362—365.
- Soysa H.S.D., Okinoshima H., Weber W.P. J. Organomet. Chem., 1977, v. 133, № 2, p. C17—C20.
- Gusel'nikov L.E., Kerzina Z.A., Polyakov Y.P., Nametkin N.S. Zhourn. Obshch. Khim., 1982, v. 52, № 2, p. 457—458.
- Goure W.F., Barton T.J. J. Organomet. Chem., 1980, v. 199, № 1, p. 33—41.
- Withnall R., Andrews L. J. Phys. Chem., 1988, v. 92, № 3, p. 594—602.
- Withnall R., Andrews L. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 8, p. 2567—2568.
- Chambers D.W.S., Wilkins C.J. J. Chem. Soc., 1960, v. 12, p. 5088—5091.
- Basenko S.V., Gebel' I.A., Boyarkina E.V., Voronkov M.G. Rus. Journ. Gen. Chem., 2004, v. 74, № 6, p. 882—884.
- Lu P., Paulasaari J.K., Weber W.P. Organometallics, 1996, v. 15, № 21, p. 4649—4652.
- Voronkov M.G., Basenko S.V. J. Organomet. Chem., 1995, v. 500, № 1—2, p. 325—329.
- Voronkov M.G., Tsyrendorzhieva I.P., Ivanova N.P., Dubinskaya E.I. Zhourn. Obshch. Khim., 1998, v. 68, № 8, p. 658—659.
- Voronkov M.G., Zosimo-Landolfo G. J. Organomet. Chem., 1998, v. 557, № 1, p. 143—155.
- Fattakhova D.S., Jouikov V.V., Voronkov M.G. Dokl. Akad. Nauk, 2000, v. 371, p. 629—631.
- Goolsby A., Sawyer D. Anal. Chem., 1968, v. 40, № 1, p. 83.
- Martiz B., Keyrouz R., Jouikov V. Electrochim. Acta, 2005, in press.
- Keyrouz R., Jouikov V. From Molecules to Materials. Ed. N. Auner. Wiley VCH., 2005, v. 2, p. 675—681.
- Neuhold S., Grogger C., Jouikov V. Proc. Journ. d'Electrochim. St, Malo, 2005, p. 249—250.
- Jouikov V. Russ. Chem. Rev., 1997, v. 66, № 6, p. 564—597.
- Fattakhova D.S., Jouikov V.V., Voronkov M.G. J. Organomet. Chem., 2000, v. 613, № 2, p. 170—176.
- Keyrouz R., Jouikov V. Proc. 2-nd Europ. Silicon Days. Munchen, 2005, 1 p.
- Wright P.V., Semlyen J.A. Polymer, 1970, v. 11, № 9, p. 462—471.
- Jouikov V., Keyrouz R. Silicon Chem., 2003, v. 2, p. 141—146.
- Neuhold S., Grogger C., Jouikov V. Proc. ISOS XIV, 3-rd Europ. Silicon Days. Wurzburg, 2005, p. 123.
- Chojnowski J. Polymerization. In Siloxane polymers. Eds S.J. Clarson, J.A. Semlyen. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993, p. 5.
- Keyrouz R. PhD Thesis. University of Rennes I, Rennes, France, 2004, 202 p.
- Keyrouz R., Jouikov V. New J. Chem., 2003, v. 27, № 6, p. 902—904.
- Jouikov V.V., Grigorieva L.A. Electrochim. Acta, 1996, v. 15, p. 2489.
- Buzzeo M.C., Evans R.G., Compton R.G. J. Chem. Phys. Chem., 2004, v. 5, p. 1106—1120.
- Mellah M., Gmouh S., Vaultier M., Jouikov V. Electrochem. Comm., 2003, v. 5, № 7, p. 591—593.
- Mellah M., Zeitouny J., Gmouh S., Vaultier M., Jouikov V. Ibid., 2005, v. 7, p. 869—874.
- Martiz B., Keyrouz R., Gmouh S., Vaultier M., Jouikov V. Chem. Comm., 2004, № 6, p. 674—675.
- Zhang D., Okajima T., Matsumoto F., Ohsaka T. J. Electrochem. Soc., 2004, v. 151, № 4, p. D31—D37.
- Katayama Y., Onodera H., Yamagata M., Miura T. Ibid., 2004, v. 151, № 1, p. A59—A63.
- Buzzeo M.C., Klymenko O.V., Wadhawan J.D. e. a. J. Phys. Chem. A, 2003, v. 107, № 42, p. 8872—8878.
- Schroder U., Wadhawan J.D., Compton R.G. e. a. New J. Chem., 2000, v. 24, № 12, p. 1009—1015.
- Lagroest C., Carrie D., Vaultier M., Hapiot P. J. Phys. Chem. A, 2003, v. 107, № 5, p. 745—752.
- Sugimoto H., Matsumoto S., Sawyer D.T. J. Amer. Chem. Soc., 1988, v. 110, № 15, p. 5193—5195.
- Jouikov V. Progr. Electrochem. Res. New York: Nova Publishers, 2005, p. 12—23.
- Jouikov V., Keyrouz R. Proc. 37th Int. Symp. Silicon Chemistry. Philadelphia, PA, USA, 2004, p. C6.
- Biran C., Bordeau M., Leger M.P. Inorganic and organometallic polymers with special properties. NATO ASI Ser., E. Ed. R.M. Lain. Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1992, p. 79.
- Lozano P., De Diego T., Carrie D. e. a. Biotechnol. Lett., 2001, v. 23, № 18, p. 1529—1533.
- Bonhote P., Dias A., Papageorgiou N. e. a. Inorg. Chem., 1996, v. 35, № 5, p. 1168—1178.