

HIERONIM MACIEJEWSKI^{1),2),*)}, JOANNA KARASIEWICZ¹⁾, BOGDAN MARCINIEC^{2),3)}

Efektywna synteza fluorofunkcyjnych (poli)siloksanów

Streszczenie — Przeprowadzono badania nad syntezą fluorofunkcyjnych polisiloksanów opartą na procesach hydrosililowania fluorowanych eterów allilowych, których prekursorami były alkohole fluorowane. Porównano aktywność katalityczną kompleksów platyny i rodu w badanej reakcji i wyselekcjonowano najbardziej aktywny, bazujący na siloksylowym kompleksie rodu. Przeprowadzono także immobilizację wybranego kompleksu za pomocą czterech różnych cieczy jonowych i porównano aktywność katalityczną wytworzonych układów, w wielokrotnie powtórzonym cyklu reakcyjnym, przy użyciu takiej samej porcji katalizatora.

Słowa kluczowe: polisiloksany, fluoropolimery, hydrosililowanie, cieczy jonowe, immobilizacja.

EFFECTIVE SYNTHESIS OF FLUOROFUNCTIONAL (POLY)SILOXANES

Summary — Synthesis of fluorofunctional polysiloxanes based on hydrosilylation of fluoroalkyl ethers (precursors of the latter were fluoro alcohols) was studied. The most active catalyst, based on rhodium siloxide complex, was selected on the ground of a comparison of the catalytic performance of platinum and rhodium complexes. The rhodium complex was immobilized in four different ionic liquids and catalytic activities of the obtained systems were compared, while performing multiple reaction runs with the use of the same portion of catalyst.

Keywords: polysiloxanes, fluoropolymers, hydrosilylation, ionic liquids, immobilization.

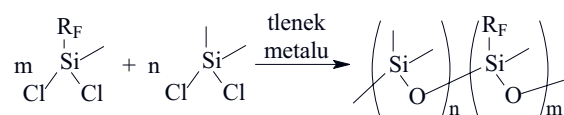
WPROWADZENIE

W ostatnich kilku latach obserwuje się ogromne zainteresowanie materiałami silnie hydrofobowymi i oleofobowymi, ze względu na możliwość ich wykorzystania zarówno jako powłoki ochronne i środki antypieniące, jak i materiały polimerowe do specjalnych zastosowań. Fluorofunkcyjne polisiloksany stanowią jedne z najciekawszych półproduktów do wytwarzania takich materiałów. Decyduje o tym połączenie znakomych cech silikonów oraz polimerów fluorowanych. Silikony charakteryzują się zbiorem unikatowych właściwości, takich jak: stabilność cieplna i oksydacyjna, małe napięcie powierzchniowe, dobra przepuszczalność gazów, doskonałe cechy dielektryczne, obojętność fizjologiczna oraz odporność na wilgoć [1–3]. Natomiast polimery na bazie fluoru oprócz bardzo małej swobodnej energii powierzchniowej i dużej stabilności termicznej odznaczają się bardzo dobrą odpornością chemiczną i małym współczynnikiem tarcia [4, 5]. Wszystkie te właściwości powodują, że odporność polimerów fluorowanych na działanie rozpuszczalników organicznych jest zdecydowanie

większa niż silikonów niezawierających grup fluorowych. Fluorosilikony wykazują ponadto większą odporność na oddziaływanie olejów mineralnych i rozpuszczalników alifatycznych [6].

Zastosowanie fluorofunkcyjnych silikonów, pomimo wielu ich znakomych właściwości, jest ciągle bardzo niewielkie. Jest to spowodowane głównie wysoką ceną i ograniczoną dostępnością surowców oraz trudnymi technologicznie i mało wydajnymi metodami wytwarzania. Związki takie otrzymuje się wykorzystując trzy podstawowe metody [7]:

— hydrolitycznej polikondensacji i kopolikondensacji fluorofunkcyjnych dichlorosilanów (schemat A) [8, 9],



Schemat A. Synteza fluorofunkcyjnych polisiloksanów na drodze hydrolitycznej kondensacji

Scheme A. Synthesis of fluorofunctional polysiloxanes based on hydrolytic condensation

— polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznych siloksanów, zawierających fluoroalkilowe podstawniki (schemat B) [10–13],

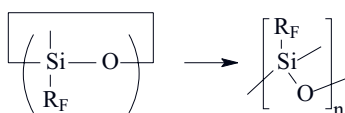
— hydrosililowania fluorowanych olefin poliwodrosiloksanami (schemat C) [7, 14].

¹⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

²⁾ Fundacja UAM, Poznański Park Naukowo-Technologiczny, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań.

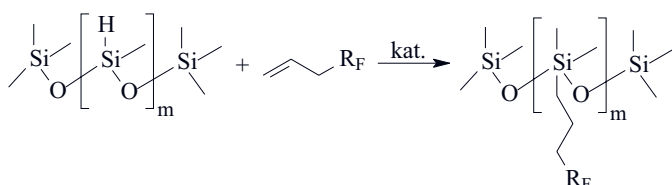
³⁾ Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

*) Autor do korespondencji; e-mail: maciejm@amu.edu.pl



Schemat B. Synteza fluorofunkcyjnych polisiloksanów na drodze polimeryzacji z otwarciem pierścienia

Scheme B. Synthesis of fluorofunctional polysiloxanes by means of polymerization with ring opening



Schemat C. Synteza fluorofunkcyjnych polisiloksanów w procesie hydrosilowania

Scheme C. Synthesis of fluorofunctional polysiloxanes in the hydrosilylation process

Pierwsze dwie metody są nioselektywne i prowadzą do otrzymania mieszaniny produktów o różnej długości łańcucha polisiloksanowego oraz o różnej zawartości grup fluoroalkilowych, ponadto użyte surowce są wcześniej uzyskiwane w procesie hydrosilowania. Można zatem uznać, że proces oparty na tych metodach jest głównym procesem w syntezie fluorofunkcyjnych silikonów, a generalnie także w syntezie większości pochodnych krzemooorganicznych [14].

Znanych jest kilka przykładów syntezy fluorofunkcyjnych silikonów, polegającej na bezpośredniej reakcji fluorowanych olefin z polisiloksanami, zarówno w reakcji poli(wodorometylo,dimetylo)siloksanu z fluorowanymi olefinami [15, 16], jak i poli(winylo-metylo,dimetylo)siloksanu z (fluoroalkilo)dimetylosilanem [17, 18]. We wszystkich tych przypadkach w roli katalizatorów używano kompleksów platyny (katalizator Speiera lub Karstedta). W pierwszym typie reakcji stosowano zarówno fluorowane alkeny i etery allilowofluoroalkilowe, jak i polisiloksany o różnej długości łańcucha siloksanowego i różnej zawartości Si-H. Warunki procesu sprzyjały niepożądanym izomeryzacji olefin oraz wymianie H/F, powodując znaczne zmniejszenie selektywności i wydajności pożądanego produktu. W drugiej grupie reakcji jest konieczna początkowa synteza (fluoroalkilo)dimetylosilanu i jego dalsza addycja do poli(winylo-metylo,dimetylo)siloksanu, najczęściej w środowisku rozpuszczalnika. Proces jest wieloetapowy i często także mało selektywny.

W niniejszej publikacji prezentujemy (alternatywną w stosunku do dotychczas znanych), metodę syntezy fluorofunkcyjnych pochodnych silikonowych, wykorzystującą wysoce efektywny układ katalityczny procesu hydrosilowania i opierającą się na fluorowanych alkoholach jako prekursorach olefin.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań zastosowano handlowo dostępne surowce: 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentanol oraz 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (Zakłady Azotowe S.A., w Tarnowie), cieczy jonowe: trifluorometylosulfonamid triheksylo-tetradecylofosfoniowy [TriHeTDP]((CF₃SO₃)₂N) oraz metylosiarczan trimetyloimidazolu [TriMIM](MeSO₄) (Strem), poli(wodorometylo,dimetylo)siloksan (Gelest), chlorek allilu, 1,1,1,3,5,5,5-heptametylo-trisiloksan oraz pozostałe odczynniki (Aldrich). Siloksyłowy kompleks rodu [{Rh(μ-O-SiMe₃)(cod)}₂] otrzymano zgodnie z [19], epoksyfunkcyjne (poli)siloksany otrzymano zgodnie z [20], a dwie cieczy jonowe: sacharynian triheksylopropoksymetylenofosfoniowy [TriHeProP] (sac) oraz metylosulfonian dimetylohydroksypiryliowy [DiMHPyr](MeSO₃) zsyntezowano w zespole Prof. J. Pernaka (Politechnika Poznańska), zgodnie z [21, 22].

Synteza eteru allilowo-2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentylowego (1)

Do trójzycznej kolby okrągłodennej o pojemności 500 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne oraz termometr, dodano 142,65 g alkoholu oktafluoropentylowego, 55,88 g chlorku allilu, 41,26 g wodorotlenku sodu, 1,8 g dimetyloaminopirydyny i 170 cm³ benzenu. Całość ogrzewano w temp. 70–80 °C, ciągle mieszając, przez 8 h. Powstały roztwór z osadem przesączono. Roztwór poddano następnie destylacji frakcyjnej, zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 140 °C. Otrzymano 157,6 g produktu (wydajność 79 %), w postaci bezbarwnej cieczy.

¹H NMR (C₆D₆, 298 K, 300 MHz) δ (ppm): 3,57 (2H, -OCH₂-); 3,71 (2H, -CH₂O-); 5,03 (2H, CH₂=); 5,58 (1H, -CF₂H); 5,82 (1H, =CH-).

¹³C NMR (C₆D₆, 298 K, 75,5 MHz) δ (ppm): 66,49 (-CH₂O-); 73,29 (-OCH₂-); 108,65 (-CF₂-); 117,93 (CH₂=); 133,35 (=CH-).

Synteza eteru allilowo-1,1,2,2-tetrafluoropropylowego (2)

Syntezę przeprowadzono w analogiczny sposób jak powyżej, z tą różnicą, że zamiast oktafluoropentanolu zastosowano tetrafluoropropanol. Otrzymano produkt z wydajnością 78 %.

¹H NMR (C₆D₆, 298 K, 300 MHz) δ (ppm): 3,48 (2H, -OCH₂-); 3,70 (2H, -CH₂O-); 5,03 (2H, CH₂=); 5,62 (1H, -CF₂H); 5,84 (1H, =CH-).

¹³C NMR (C₆D₆, 298 K, 75,5 MHz) δ (ppm): 66,98 (-CH₂O-); 72,91 (-OCH₂-); 106,38 (-CF₂-); 109,68 (-CF₂H); 117,59 (CH₂=); 133,55 (-CH-).

Ogólna metodyka reakcji hydrosililowania w środowisku cieczy jonowej

Odważono odpowiednią ilość katalizatora (w przeliczeniu 10^{-5} mola na 1 mol Si-H) oraz cieczy jonowej (1 % w przeliczeniu na całkowitą objętość substratów) i umieszczono w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną. Całość ogrzewano w temp. 120 °C przez 0,5 h, w celu rozpuszczania i homogenizacji katalizatora w cieczy jonowej. Tak wytworzony układ katalityczny schłodzono, po czym dodano do niego mieszaninę reagentów, całość ogrzano do temp. 60 °C. Reakcję prowadzono w ciągu 1–4 h, kontrolując jej przebieg za pomocą analizy FT-IR. Po osiągnięciu pełnej konwersji Si-H, układ schładzano, co prowadziło do rozdzielenia dwóch faz. Mieszaninę poreakcyjną dekantowano z układu katalitycznego, do którego następnie dodawano nową porcję reagentów i wznowiano proces. Produkty każdej reakcji analizowano przy użyciu metod chromatograficznych GC, GC-MS oraz GPC a także spektroskopii FT-IR oraz NMR i porównywano z danymi substancji otrzymanych w układach homogenicznych i wyizolowanych zgodnie z poniższą preparatyką.

Synteza 3-{3-(oktafluoropentylloksy)propylo}-1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu (3)

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, wprowadzano 20,4 g (75 mmoli) 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu i dodawano 0,22 µg (10^{-5} mola Rh/1 mol Si-H) siloksyłowego kompleksu rodu $[\{\text{Rh}(\text{OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ po czym, mieszając zawartość kolby, wkraplano 15,5 g (70 mmoli) heptametylotrisiloksanu. Po wdropleniu całej ilości siloksanu układ mieszano przez 1 h, utrzymując temperaturę 25 °C. Mieszaninę poddano następnie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierano frakcję wrzącą w temp. 108–110 °C/2 mm Hg. Otrzymano 32,8 g produktu, co stanowi 95 % wydajności teoretycznej.

^1H NMR (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz) δ (ppm): 0,05 (3H, -SiCH₃); 0,15 [18H, -Si(CH₃)₃]; 0,46 (2H, -SiCH₂-); 1,56 (2H, -CH₂-); 3,15 (2H, -CH₂O-); 3,49 (2H, -OCH₂CF₂-); 5,40 (1H, -CF₂H).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 298 K, 75,5 MHz) δ (ppm): 0,31 (-OSiCH₃); 1,80 [-OSi(CH₃)]; 13,23 (-SiCH₂-); 23,54 (-CH₂-); 67,58 (-OCH₂CF₂-); 75,85 (-CH₂O-); 108,11, 111,08, 116,32 (-CF₂-); 119,36 (-CF₂H).

^{29}Si NMR (C_6D_6 , 298 K, 59,6 MHz) δ (ppm): -21,27 (-OSiCH₃O-); 7,07 [Si(CH₃)₃].

Synteza 3-{3-(tetrafluoropropylloksy)propylo}-1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu (4)

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, wprowadzano 12,9 g (75 mmoli) 3-(alliloksy)-1,1,2-tetrafluoropropanu i dodawano 0,22 µg (10^{-5} mola Rh/1 mol Si-H) siloksyłowego

kompleksu rodu $[\{\text{Rh}(\text{OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ po czym, mieszając zawartość kolby, wkraplano 15,5 g (70 mmoli) heptametylotrisiloksanu. Po wdropleniu całej ilości siloksanu całość mieszano przez 1 h, utrzymując temperaturę 25 °C. Mieszaninę poddano następnie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temp. 90–92 °C/2 mmHg. Otrzymano 26,7 g produktu, co stanowi 94 % wydajności teoretycznej.

^1H NMR (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz) δ (ppm): 0,03 (3H, -SiCH₃); 0,14 [18H, -Si(CH₃)₃]; 0,51 (2H, -SiCH₂-); 1,64 (2H, -CH₂-); 3,19 (2H, -CH₂O-); 3,59 (2H, -OCH₂CF₂-); 5,51 (1H, -CF₂H).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 298 K, 75,5 MHz) δ (ppm): 0,25 (-OSiCH₃); 1,67 [-OSi(CH₃)]; 13,43 (-SiCH₂-); 23,76 (-CH₂-); 67,41 (-OCH₂CF₂-); 75,65 (-CH₂O-); 107,11, (-CF₂-); 118,86 (-CF₂H).

^{29}Si NMR (C_6D_6 , 298 K, 59,6 MHz) δ (ppm): -21,21 (-OSiCH₃O-); 7,17 [Si(CH₃)₃].

Synteza poli({3-(oktafluoropentylloksy)propylo}metylo-co-dimetylo)siloksanu (5)

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną, wlewano 53,6 g (10 mmoli) poli(dimetylo,metylowodoro)siloksanu, 74,8 (275 mmoli) 5-(alliloksy)-1,1,2,2,3,3,4,4-oktafluoropentanu i dodawano 5,5 µg (10^{-5} mola Rh/1 mol Si-H) siloksyłowego kompleksu rodu $[\{\text{Rh}(\text{OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$. Całość mieszając ogrzewano w temp. 60 °C przez 4 h. Po upływie tego czasu odparowywano nadmiar eteru. Pozostałość mieszano z Celitem (w celu usunięcia katalizatora) i po 1 h mieszania, produkt odsączano i poddawano analizom NMR. Otrzymano 121 g produktu, co stanowi 99 % wydajności teoretycznej.

^1H NMR (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz) δ (ppm): 0,18 (75H, -SiCH₃); 0,28 [150H, -Si(CH₃)₂]; 0,65 (50H, -SiCH₂-); 1,70 (50H, -CH₂-); 3,27 (50H, -CH₂O-); 3,56 (50H, -OCH₂CF₂-); 5,42 (25H, -CF₂H).

^{13}C NMR (C_6D_6 , 298 K, 75,5 MHz) δ (ppm): -0,38 (-OSiCH₃O-); 1,25 [-OSi(CH₃)₂]; 13,59 (-SiCH₂-); 23,51 (-CH₂CH₂CH₂-); 67,64 (-OCH₂-); 75,41 (-CH₂O-); 108,52, 111,49, 115,90 (-CF₂-); 119,38 (-CF₂H).

^{29}Si NMR (C_6D_6 , 298 K, 59,6 MHz) δ (ppm): -21,55 [-OSi(CH₃)₂]; -22,33 (-OSiCH₃).

Metody badań

– Widma absorpcyjne w podczerwieni zarejestrowano za pomocą spektrometru FT-IR firmy Bruker, model Tensor 27 z przystawką SPECAC Golden Gate diamond ATR.

– Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H , ^{13}C i ^{29}Si) uzyskano stosując spektrometr Varian Mercury 300VT i rozpuszczalnik C_6D_6 .

– Analizę chromatograficzną wykonywano przy użyciu chromatografu gazowego Varian 3800, wyposażonego w kolumnę kapilarną (30 m, DB-1) oraz detektor

TCD, wykorzystując program temperaturowy 60 °C (3 min) – 10 °C/min – 300 °C (10 min).

– Analizę GPC przeprowadzano stosując aparat Waters Alliance 2695 z detektorem refraktometrycznym Waters 2414 RI oraz zestawem kolumn Waters Styragel HR1, HR2 i HR4 (7,8 × 300 mm), połączonych szeregowo. Masy molowe i współczynniki polidispersji wyznaczano na podstawie standardów polistyrenowych Shodex (1,31 · 10³ do 3,64 · 10⁶ u). Pomiary wykonywano w przepływie izokratycznym, stosując THF jako eluent z przepływem 0,6 cm³/min.

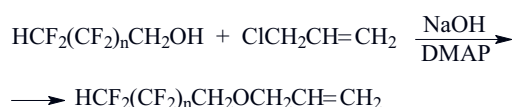
– Analizę GC-MS przeprowadzono za pomocą chromatografu gazowego zaopatrzonego w detektor masowy, Varian model 4000 GC/MS/MS.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Optymalizacja syntezy fluoroalkilowych eterów allilowych

W większości prowadzonych dotychczas syntez wykorzystywano fluorowane alkeny. Z powodu elektrododatniego charakteru krzemu, fluorowana olefina, do której następuje addycja Si-H, nie może być perfluorowana i musi zawierać co najmniej grupę winylową -CH=CH₂, a najlepiej, ze względu na wyższą reaktywność, grupę allilową -CH₂CH=CH₂ [23]. Na skalę przemysłową fluorowane alkeny otrzymuje się z jodków fluoroalkilowych jako prekursorów, w konsekwencji olefina zawiera pewne ilości jonów jodkowych, które, powodując zatrucia katalizatora, niekorzystnie wpływają na przebieg procesu hydrosililowania [24]. Dlatego też, dodatkowo biorąc pod uwagę wysoką cenę i małą dostępność jodków fluoroalkilowych, było uzasadnione, zastosowanie w charakterze prekursorów fluorowanych olefin znacznie tańszych i dostępnych fluorowanych alkoholi. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono modyfikację i optymalizację metody opisanej w literaturze [25], bazującej na reakcji Williamsona (schemat D).

W procesie użyto tańszego chlorku allilu, zamiast bromku allilu oraz, w charakterze katalizatora przeniesienia fazowego dimetyloaminopirydynę, zamiast bromku tetrabutylamoniowego. To pozwoliło skrócić czas syntezy o 2/3 i uzyskać wydajność fluoroalkilowych eterów allilowych na poziomie 80 % (w porównaniu z do-



(1), gdy n = 3

(2), gdy n = 1

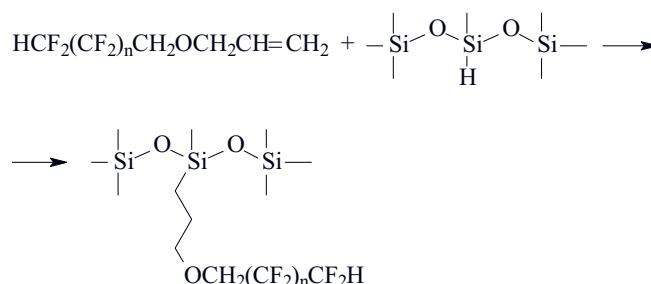
Schemat D. Synteza eterów allilowo-fluoroalkilowych oparta na procesie Williamsona

Scheme D. Synthesis of allyl fluoroalkyl ethers based on the Williamson process

tychczasową wydajnością 62–66 %). Metodą tą można, w zależności od zastosowanego alkoholu, otrzymać z dużymi wydajnościami różnorodne, wolne od zanieczyszczeń jodkami fluorowane olefiny.

Hydrosililowanie fluoroalkilowych eterów allilowych

Na pierwszym etapie przeprowadzono badania reakcji modelowej z udziałem 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu (schemat E).



(3), gdy n = 3

(4), gdy n = 1

Schemat E. Hydrosililowanie eterów allilowo-fluoroalkilowych za pomocą 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu

Scheme E. Hydrosilylation of allyl fluoroalkyl ethers with 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane

Dzięki relatywnie niskiej temperaturze wrzenia powstających produktów było możliwe monitorowanie przebiegu reakcji oraz określanie jej wydajności i selektywności, za pomocą analizy chromatograficznej (GC i GC-MS) tworzących się produktów. Zasadniczym problemem w dotychczas znanych procesach hydrosililowania fluorowanych olefin był przebieg niepożądanych reakcji, zwłaszcza izomeryzacji olefin, w wyniku której grupa allilowa przekształca się w propenylową (nie ulegającą hydrosililowaniu) [26]. Procesowi temu sprzyja wysoka temperatura i długi czas reakcji, dlatego należy dążyć do ograniczenia tych dwóch parametrów. Nasze wcześniejsze badania doprowadziły do odkrycia siloksyłowego kompleksu rodu $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OSiMe}_3)(\text{cod})\}_2]$ wykazującego wysoką aktywność katalityczną w hydrosililowaniu różnych olefin [27]. W niniejszych badaniach porównano jego aktywność katalityczną z aktywnością najbardziej rozpowszechnionych katalizatorów platynowych: katalizatora Speiera (H_2PtCl_6 w *i*-PrOH) oraz katalizatora Karstedta ($[\text{Pt}_2(\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{Me})_2)_2\text{O}]_3$). Tabela 1 przedstawia warunki reakcji hydrosililowania eteru allilowo-oktafluoropentylowego oraz wydajność i selektywność tworzących się produktów.

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że siloksyłowy kompleks rodu wykazuje największą aktywność katalityczną i umożliwia selektywne wytworzenie pożądanego produktu już w temperaturze pokojowej. W

T a b e l a 1. Wydajność i selektywność produktów reakcji hydrosililowania eteru allilowo-oktafluoropentylowego za pomocą 1,1,1,3,5,5,5-heptametylotrisiloksanu katalizowanej różnymi katalizatorami^{*)}

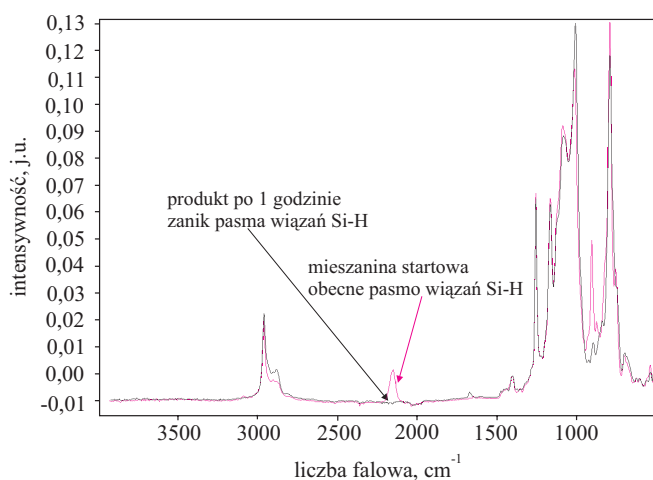
T a b l e 1. Yield and selectivity to products of allyl octafluoropentyl ether hydrosilylation with 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane in the presence of different catalysts^{*)}

Katalizator	Temperatura, °C	Czas, h	Wydajność, %	Selektywność, %
H ₂ PtCl ₆ w <i>i</i> -PrOH	25	12	35	92
H ₂ PtCl ₆ w <i>i</i> -PrOH	100	2	80	89
[Pt ₂ (CH ₂ =CHSi(Me) ₂ O) ₃]	25	12	54	94
[Pt ₂ (CH ₂ =CHSi(Me) ₂ O) ₃]	100	2	85	90
[[Rh(μ-OiSiMe ₃)(cod)] ₂]	25	1	95	100
[[Rh(μ-OiSiMe ₃)(cod)] ₂]	25	2	100	100

^{*)} [HSi]:[olefina]:[kat] = 1:1,1:10⁻⁵.

przypadku zastosowania kompleksów platyny jest konieczna znacznie wyższa temperatura reakcji, w warunkach której następuje równocześnie izomeryzacja olefiny, co wykazała analiza chromatograficzna mieszaniny po reakcyjnej. Ponadto, na podstawie analizy GC-MS stwierdzono, że głównemu produktowi hydrosililowania (β -addukt) towarzyszą pewne ilości izomeru (α -addukt), co świadczy o mniejszej selektywności.

Duża aktywność katalityczna siloksyłowego kompleksu rodu była obserwowana także w procesach hydrosililowania eteru allilowo-tetrafluoropropylowego za pomocą heptametylotrisiloksanu, oraz eterów za pomocą poli(wodorometylo,dimetylo)siloksanów [28]. W ostatnim przypadku, w celu zapewnienia całkowitej konwersji substratów, temperaturę procesu podniesiono do 60 °C, a czas reakcji wydłużono do 4 h, w większości procesów jednak czas reakcji był znacznie krótszy. Przebieg procesu monitorowano wykorzystując analizę FT-IR i obserwując zanik pasma przy 2150 cm⁻¹, pochodzącego od ugrupowania Si-H (rys. 1).



Rys. 1. Widma FT-IR mieszanin przed i po reakcji hydrosililowania eteru allilowo-oktafluoropentylowego za pomocą poli(wodorometylo,dimetylo)siloksanu

Rys. 1. FT-IR spectra of the starting and post-reaction mixtures recorded for hydrosilylation of allyl octafluoropentyl ether with poly(hydromethyl,dimethyl)siloxane

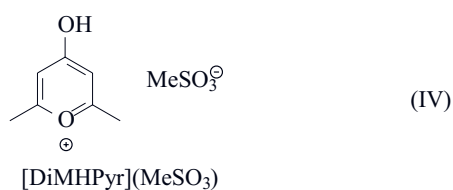
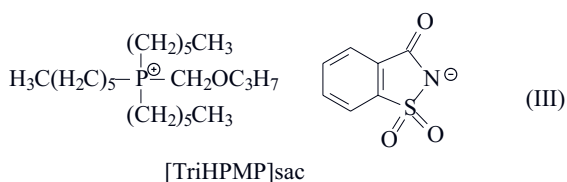
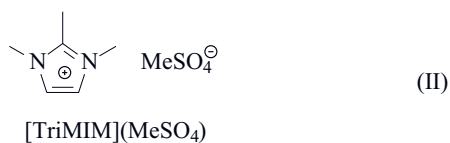
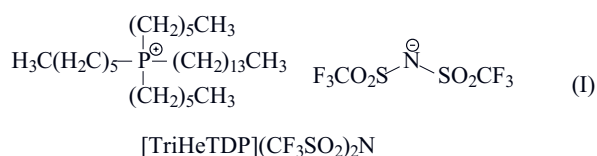
W badaniach aktywności katalitycznej siloksyłowego kompleksu rodu zastosowano polisiloksanu o różnej długości łańcucha siloksanowego i różnej zawartości ugrupowania Si-H. Nie obserwowano widocznych zmian aktywności.

Układy homogeniczne, pomimo dużej aktywności katalitycznej, mają także wady, mianowicie dużą wrażliwość na zatrucia, trudność w oddzieleniu od produktu (zwłaszcza, gdy jest on polimerem o dużej lepkości), a także niemożność wielokrotnego użycia. Dlatego dąży się do opracowania, pozbawionych takich wad, heterogenicznych układów katalitycznych. Nasze wcześniejsze badania dotyczące funkcjonalizacji polisiloksanów doprowadziły do opracowania technologii wytwarzania polisiloksanów zawierających, m.in.: grupy epoksydowe, polieterowe, alkilowe lub aryloksylowe, na podstawie siloksyłowych kompleksów rodu immobilizowanych w cieczach jonowych [29]. Dobór właściwej cieczy jonowej jest jednak, w dużej mierze uzależniony od właściwości surowców i produktów procesu hydrosililowania, gdyż ciecz jonowa nie może wchodzić w reakcje z reagentami, powinna natomiast tworzyć z nimi układ dwufazowy. Jednocześnie, kompleks metalu powinien być w niej dobrze rozpuszczalny i utrzymywany (poprzez koordynację) w jej masie. Zbyt silna koordynacja kompleksu metalu powoduje zmniejszenie (lub zanik) aktywności katalitycznej, natomiast zbyt słaba, wymywanie kompleksu z cieczy jonowej przez reagenty. Dlatego też w naszych wcześniejszych badaniach jako cieczy jonowe stosowaliśmy, w zależności od rodzaju hydrosililowanej olefiny, pochodne imidazoliowe [29–31], fosfoniowe [20, 29] lub oksoniowe [22].

W ramach niniejszej pracy do immobilizacji siloksyłowego kompleksu rodu także wykorzystano szereg różnych cieczy jonowych, najważniejsze z nich przedstawiają wzory (I)–(IV).

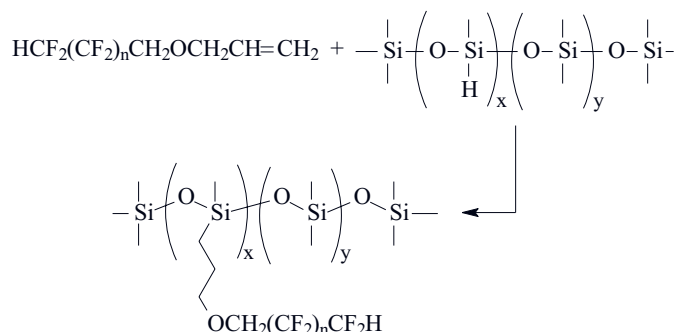
Wytworzone układy katalityczne zastosowano w procesie hydrosililowania eterów allilowo-fluoroalkilowych (schemat F).

We wszystkich przypadkach uzyskano układy dwufazowe pozwalające na łatwe wyodrębnienie produktu oraz na wielokrotne użycie odzyskanego katalizatora



w kolejnych cyklach. We wszystkich reakcjach powstawał wyłącznie jeden produkt, co zostało potwierdzone na drodze analizy GPC oraz NMR. Tabela 2 przedstawia wydajności, w kolejnych 10 cyklach katalitycznych, produktu hydrosililowania eteru allilowo-oktafluoropentylowego za pomocą poliwdorosiloksanu ($x = 25$, $y = 50$), otrzymanego przy użyciu siloksyłowego kompleksu rodu, immobilizowanego w wybranych cieczach jonowych.

Powyższe wyniki, ilustrujące jedynie najbardziej efektywne układy katalityczne, jednoznacznie wskazują, że wszystkie te układy zachowują dużą aktywność katalityczną w badanym procesie. Najlepszym z nich jest układ z udziałem pochodnej piryliowej, gdyż jego aktywność nie ulega praktycznie biorąc zmianie w ciągu



(5), gdy $x = 25$ i $y = 50$

(6), gdy $x = 30$ i $y = 70$

(7), gdy $x = 18$ i $y = 82$

Schemat F. Hydrosililowanie eterów allilowo-fluoroalkilowych za pomocą różnych poli(wodorometylo, dimetylo)siloksanów
Scheme F. Hydrosilylation of allyl fluoroalkyl ethers with different poly(hydromethyl, dimethyl)siloxanes

kolejnych 10. cykli katalitycznych. W badaniach zastosowano polisiloksany o różnej zawartości Si-H, otrzymując tym samym trzy produkty [(5)–(7), schemat F]. W Tabeli 3 przedstawiono konwersję Si-H (wyjściowego polisiloksanu) po upływie 1 h reakcji (określoną na podstawie analizy FT-IR).

T a b e l a 2. Wydajność produktu hydrosililowania eteru allilowo-oktafluorowego za pomocą poliwdorosiloksanu ($x = 25$, $y = 50$), katalizowanego siloksyłowym kompleksem rodu w różnych cieczach jonowych, w kolejnych 10 cyklach reakcyjnych^{*)}

T a b l e 2. Yield of product of allyl octafluoro ether hydrosilylation with polyhydrosiloxane ($x = 25$, $y = 50$) catalyzed by rhodium siloxide complex in different ionic liquids in 10 subsequent reaction runs^{*)}

Ciecz jonowa	Wydajność produktu w kolejnych 10 cyklach
[TriHeTDP](CF ₃ SO ₂) ₂ N	95, 95, 93, 87, 90, 88, 79, 79, 70, 71
[TriMIM](MeSO ₄)	99,.....90, 85, 87
[TriHPMP] (sac)	97, 98,.....90, 89
[DiMHPyr] MeSO ₃	98, 99,....., 99

^{*)} $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 4$ h, [HSi]:[olefina]:[kat] = 1:1,1:10⁻⁵, [IL] – 1 % sumarycznej objętości reagentów.

T a b e l a 3. Konwersja Si-H, w polisiloksanie Me₃SiO{SiH(Me)O}_x(SiMe₂O)_yOSiMe₃, po 1 h reakcji hydrosililowania eteru allilowo-oktafluoropentylowego, katalizowanej przez układ {[Rh(OSiMe₃)(cod)]₂} immobilizowany w [DiMHPyr]MeSO₃^{*)}

T a b l e 3. Si-H conversion, in Me₃SiO{SiH(Me)O}_x(SiMe₂O)_yOSiMe₃ polysiloxane, after 1 hour of reaction of allyl octafluoropentyl ether hydrosilylation catalyzed by {[Rh(OSiMe₃)(cod)]₂} immobilized in [DiMHPyr] MeSO₃^{*)}

Polisiloksan		Konwersja Si-H, %
x	y	
25	50	95
30	70	90
18	82	72

^{*)} $T = 60^\circ\text{C}$; [HSi]:[olefina]:[kat] = 1:1,1:10⁻⁵; [IL] – 1 % sumarycznej objętości reagentów.

Porównując konwersję Si-H po 1 h reakcji w poszczególnych układach można stwierdzić, że hydrosililowanie za pomocą poliwdorosiloksanu z większą zawartością Si-H zachodzi łatwiej. Tym niemniej, proces hydrosililowania za pomocą poliwdorosiloksanu prowadzony przez 4 h, umożliwia osiągnięcie pełnej konwersji w przypadku wszystkich stosowanych polisiloksanów.

PODSUMOWANIE

Opracowano efektywną metodę syntezy fluorofunkcyjnych (poli)siloksanów na bazie eterów allilowo-fluo-

roalkilowych. Prekursorami fluorofunkcyjnych olefin były alkohole fluorowane, które są znacznie łatwiej dostępne i tańsze niż dotychczas stosowane jodki fluoroalkilowe. Wykorzystano wysoce efektywny układ katalityczny procesu hydrosilowania fluorowanych olefin, na podstawie siloksylogowego kompleksu rodu immobilizowanego w cieczy jonowej. Opierając się na wynikach przeprowadzonych badań wyselekcjonowano ciecz jonową, umożliwiającą łatwe wyodrębnianie produktu (układ dwufazowy) oraz zapewniającą dużą aktywność katalityczną kompleksu rodu (wielokrotność użycia). Wybrany układ katalityczny umożliwia wydajną syntezę różnorodnych, fluorofunkcyjnych polisiloksanów, pozwalającą na szersze ich zastosowanie w wielu dziedzinach, w których aktywność powierzchniowa fluorofunkcyjnych siloksanów jest bardzo pożądana.

Badania realizowane w ramach Projektów Nr N N204 165436 oraz N N209 765640 finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

1. Mark J. E.: „Silicon Based Polymer Science”, Adv. Chem. Ser., Washington DC 1990.
2. Burger C., Kreuzer F. H.: „Silicon in Polymer Synthesis”, Springer, Berlin 1996.
3. Rościszewski P., Zielecka M., „Silikony. Właściwości i zastosowania”, WNT, Warszawa 2002.
4. Smith S.: „Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds”, Ellis Horwood, Chichester 1982.
5. Ameduri B., Boutevin B., Kostov G.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 105.
6. Biron M.: „Thermosets and Composites”, Elsevier 2004.
7. „Silicon-Containing Polymers” (red. Jones R. G., Chojnowski J., Ando W.), Kluwer, Dordrecht 2000.
8. Zhan-Xiong L.: *e-Polymers* 2008, **003**, 1.
9. *Pat. GB 2 443 626* (2008).
10. Cypryk M., Delczyk B., Juhari A., Koynov K.: *J. Polym. Sci. A* 2009, **47**, 1204.
11. Gadda T. M., Nelson A. K., Weber W. P.: *J. Polym. Sci. A* 2004, **42**, 5235.
12. Kobayashi H., Owen M. J.: *Macromolecules* 1990, **23**, 4929.
13. Furukawa Y., Shin-Ya S., Miyake H., Kishino H.: *J. Appl. Pol. Sci.* 2001, **82**, 3333.
14. Marciniak B., Maciejewski H., Pietraszuk C., Pawluć P.: „Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances”, Springer, 2009.
15. Furukawa Y., Yoneda T.: *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* 2003, **41**, 2704.
16. Pham-Van-Cang C., Winnik M. A., Dorigo R., Boileau S.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 227.
17. Weber W. P., Cai G.: *Macromolecules* 2001, **34**, 4355.
18. Cai G., Weber W. P.: *Polymer* 2002, **43**, 1753.
19. Marciniak B., Krzyżanowski P.: *J. Organometal. Chem.* 1995, **493**, 261.
20. Maciejewski H., Dąbek I., Fiedorow R., Szubert K.: *Curr. Trends Polym. Sci.* 2012, **15**, 45.
21. Pernak J., Stefaniak F., Węglewski J.: *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 650.
22. Pernak J., Świerczyńska A., Kot M., Waliewicz F., Maciejewski H.: *Tetrahedron Lett.* 2011, **52**, 4342.
23. *Pat USA 5 639 845* (1997).
24. Colomines G., Andre S., Andrieu X., Rousseau A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 2021.
25. Boutevin B., Pietrasanta Y., Youssef B.: *J. Fluorine Chem.* 1997, **34**, 167.
26. Furukawa Y., Kotera M.: *J. Polym. Sci. A* 2002, **40**, 3120.
27. Marciniak B.: „Education in Advanced Chemistry, Perspectives of Coordination Chemistry”, Wyd. Uniw. Wrocławskiego, Wrocław 2005.
28. *Zgłosz. pat. P-388 933* (2011).
29. Maciejewski H., Szubert K., Marciniak B.: *Polimery* 2009, **54**, 706.
30. Maciejewski H., Wawrzyńczak A., Dutkiewicz M., Fiedorow R.: *J. Mol. Catal. A* 2006, **257**, 141.
31. Marciniak B., Maciejewski H., Szubert K., Kurdykowska M.: *Monatsh. Chem.* 2006, **137**, 605.