

A.A. Eliseeva, V.N. Spevak,
A.V. Kalinin, N.K. Skortsov

А.А. Елисеева¹, В.Н. Спевак²,
А.В. Калинин³, Н.К. Скворцов⁴

SELECTIVITY OF THE HYDROSILYLATION REACTION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF METAL COMPLEX CATALYSTS

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013, Russia
e-mail: skvorn@mail.ru

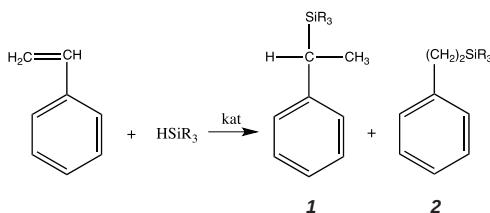
Reaction of styrene hydrosilylation with methyl dichlorosilane catalyzed by complexes of rhodium, platinum, palladium and nickel has been studied. The regioselectivity of the addition reaction, depending on the structure of the metal complex catalysts widely varies, from 100 % β-adduct production (phosphine complexes of platinum) up to 100 % α-adduct (nickelocene). For the first time It was shown that the coordinatively saturated octahedral complex of rhodium (III) – [Rh(DMSO)₃Cl₃] is the efficient catalyst. Preferred formation of α-adduct is the result of this catalyst application.

Keywords of this hydrosilylation, complexes of rhodium, platinum, palladium and nickel, regioselectivity

Введение

Взаимодействие стирола и его производных с различными кремнийгидридами является одной из самых изученных реакций гидросилилирования. В качестве катализаторов применялись комплексы многих переходных металлов. Хемо-, регио- и стереоселективность этой реакции существенно зависит от природы гидросилана и катализатора. Часто реакция протекает неселективно и поэтому поиск новых катализитических систем является актуальной задачей.

Основными направлениями реакции являются продукты присоединения по правилу Марковникова (1) или правилу Фармера (2).



Наиболее изученными и эффективными в этой реакции являются катализаторы на основе соединений платины; селективность присоединения изменяется в широких пределах в зависимости от строения катализатора и заместителей R в кремнийгидриде.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

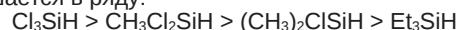
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, 190013, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: skvorn@mail.ru

Изучена селективность реакции гидросилилирования стирола метилдихлоросиланом, катализируемой комплексами родия, платины, палладия и никеля. Региоселективность присоединения варьируется в широких пределах в зависимости от строения металлокомплексного катализатора, от 100 % β-аддукта (фосфиновые комплексы платины) до 100 % α-аддукта (никелоцен). Впервые показано, что эффективным катализатором является координационно-насыщенный октаэдрический комплекс родия (III) [Rh(DMSO)₃Cl₃]. В присутствии этого катализатора реакция протекает с преимущественным образованием α-аддукта.

Ключевые слова: гидросилилирование, комплексы родия, платины, палладия и никеля, региоселективность

Присоединение трихлорсилана к стиролу [1, 2] и $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ [3], катализируемое $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (катализатор Спайера), протекает с образованием двух структурных изомеров в сравнимых количествах. В то же время реакция стирола с трихлорсиланом, катализируемая системой H_2PtCl_6 -бензотриазол, приводит исключительно к β-аддукту (96,7 %) [2]. Аналогично трихлорсилан присоединяется к стиролу в присутствии платинового комплекса с аминами *in situ* (амин:Pt = 2 : 1) с образованием $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ [4].

Изучена кинетика присоединения кремнийгидридов к стиролу, катализируемая фосфиновыми комплексами Pt(II) – цис- и транс- $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$; $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{HCl}$ и $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{H}_2\text{I}$, а также комплексом Pt(0) – $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ [5, 6]. Реакция с метилдихлоросиланом идет региоселективно с образованием β-изомера $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$. Скорость процесса зависит от структуры гидросилирующего агента и уменьшается в ряду:



Использование в качестве непредельных соединений арилалкенов $\text{X}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{X} = p\text{-CH}_3$, $p\text{-Cl}$, $p\text{-OC}_2\text{H}_5$) показывает, что в присутствии комплекса $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ скорость реакции возрастает с повышением π-электронной плотности двойной связи в ряду [6]:

¹ Елисеева Анастасия Александровна, аспирант, каф. химии и технологии каучука и резины, e-mail: nastyashkinder@gmail.com
Eliseeva Anastasiya A., post-graduate student, Department of Chemical and Technology of Rubber, e-mail: nastyashkinder@gmail.com

² Спевак Виталий Николаевич, канд. хим. наук, доцент., каф. химии и технологии каучука и резины, e-mail: spevak-11@mail.ru

³ Калинин Алексей Владимирович, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. ФГУП «НИИСК», Гапсальская ул., 1, Санкт_Петербург, 198035, Россия, e-mail: AK74frog@mail.ru

Kalinin Aleksey V., PhD (Chem), leading researcher, FGUP "NIISK", Gapsalskaya ul., 1. St. Peterburg, Russia, e-mail: AK74frog@mail.ru

⁴ Скворцов Николай Константинович, д-р хим. наук, профессор, каф. химии и технологии каучука и резины, e-mail: skvorn@mail.ru
Skvortsov Nikolay K.. Dr Sci (Chem), Professor, Department of Chemical and Technology of Rubber, e-mail: skvorn@mail.ru

***п*-Хлорстирол < *п*-метилстирол < *п*-метоксистирол**

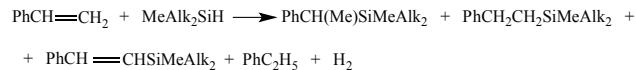
Для комплексов платины PtL_2X_2 региоселективность изменяется в широких пределах в зависимости от строения нейтральных лигандов и ацидологандов.

Не обеспечивают региоселективности платиновые комплексы с олефиновыми и сульфоксидными лигандами [7, 8], однако практически 100 %-ный выход терминального аддукта достигается при катализе малоактивными фосфиновыми комплексами Pt(II) [9].

При использовании четвертичных аммониевых (фосфониевых) солей с платинасодержащим анионом (как гомогенных, так и закрепленных на силикагеле), в отличие от реакций с другими катализаторами, селективность гидросилирования $\text{p-XC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3$) трихлор-, метилдихлор-, диметилдихлор- и триэтилсиланом резко изменяется в сторону преимущественного образования β -изомера, особенно в случае реакции с хлорсиланами. Для стирола выход α -изомера возрастает при замене атома хлора на алкильный радикал в молекуле силана [10].

С точки зрения хемоселективности реакция гидросилирования стирола и других олефинов также не всегда протекает гладко, особенно для кремнийгидридов, содержащих в качестве заместителей только алкильные и арильные радикалы; часто наблюдается изомеризация олефинов и другие побочные реакции. Так, например, стирол взаимодействует с триэтилсиланом под влиянием $\text{cis-Pt}(\text{PhCH}=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$, давая 73–75 % $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}_3$, 1–2 % $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{SiEt}_3$, 11–13 % PhCH_2CH_3 и 11–13 % *транс*- $\text{PhCH}=\text{CHSiEt}_3$ (20 °C) [11].

Для катализаторов на основе комплексов родия, которые также эффективно применяют в гидросилировании [12], реакция также часто протекает неселективно. Так, например, реакция MeAlk_2SiH , со стиролом, катализируемая комплексами родия, приводит к образованию α - и β -аддуктов, а также продуктов дегидрогенативного силирования, этилбензола и водорода [13].



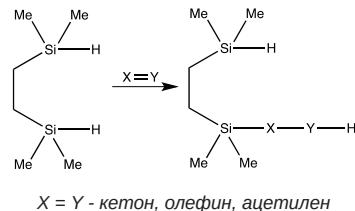
Соотношение продуктов зависит от характера заместителей у атома кремния в кремнийгидриде, температуры реакции, присутствия кислорода и растворителя. Соотношение α - и β -аддуктов при использовании метилдизтил- и метилдизопропилсилана составляет соответственно 29 % и 57 %, 2 % и 28 %. В последнем случае резко возрастает доля продукта дегидрогенативного силирования (до 70 %). При увеличении температуры реакции от 40 до 100 °C концентрация α -изомера падает, а β -аддукт – возрастает. При проведении реакции стирола с метилдизтилсиланом в насыщенном кислородом бензole наблюдается резкое уменьшение доли α -изомера (вплоть до полного исчезновения) и увеличение содержания β -аддукта (до 86 %) [13]. Реакция стирола с три(изопропил)силаном протекает селективно, давая *транс*-1-три(изопропил)силил-2-фенилэтилен.

При взаимодействии стирола с MeEt_2SiH , катализируемого $\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}$, в среде триметилфосфата, диметилацетамида, ТГФ, гексаметапола и трибутилфосфата доля β -аддукта составляет 33, 66, 68, 72 и 81 % соответственно. В отсутствии кислорода воздуха увеличивается количество α -аддукта [14, 15].

Гидросилирование стирола триэтилсиланом, катализируемое тетракис(μ -ацетатным) комплексом Rh(II), дает 76 % β -изомера и 24 % α -аддукта [16].

Реакция стирола с $\text{R}_n\text{X}_{3-n}\text{SiH}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{X} = \text{Cl}, \text{OC}_2\text{H}_5; n = 0 - 3$), под влиянием карбонильных комплексов $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, протекает селективно с образованием $\text{R}_n\text{X}_{3-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ [17].

В реакции стирола, ацетилена и ацетона в присутствии катализатора Уилкинсона 1,2-бис(диметилсилил)этан реагирует в 60 раз быстрее, чем EtMe_2SiH и дает селективно продукт моноприсоединения [18].



В реакции α -метилстирола с арилалкилсиланами изоцианатный комплекс родия $\text{Rh}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_3\text{Cl}$ показал более высокую активность, чем катализатор Уилкинсона [19].

Комплексы палладия и никеля значительно реже применялись для гидросилирования стирола.

Так, например, асимметрическое гидросилирование стирола трихлорсиланом, катализируемое хиральными фосфиновыми комплексами Pd с $(\text{Ph}_2\text{Men})\text{P}$ и $(\text{Ph}_2\text{leo-Men})\text{P}$, протекает при комнатной температуре и приводит к образованию в качестве основного продукта 1-фенилэтилтрихлорсилана в оптически активной форме [20]. Однако в этой реакции, катализируемой комплексами палладия, активен только трихлорсилан.

Реакция гидросилирования $\text{p-RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$) в присутствии π -аллильных комплексов никеля $[\text{Ni}(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2]$, $[\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ и никелоцена $\text{Ni}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ проходит с образованием α -аддукта [21].

Структура исходных реагентов оказывает заметное влияние на kinетику реакции. Начальная скорость реакции и выход продукта присоединения гидросиланов к стиролу возрастают в ряду:



Аналогично в присутствии π -аллильных комплексов никеля $[\text{Ni}(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2]$, $[\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ и никелоцена $\text{Ni}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5]_2$ проходит с образованием α -аддукта [22].

Результаты и их обсуждение

Из анализа рассмотренных выше литературных данных следует, что селективность реакции существенно зависит от природы катализатора.

В данной реакции особый интерес представляют продукты α -присоединения, так как в этом случае образуется асимметрический атом углерода, что может привести в перспективе к получению хиральных кремнийорганических продуктов, в том числе полимеров на их основе.

В этом плане наиболее интересна реакция стирола с метилдихлорсиланом, так как в этом случае получаются мономер, который может быть использован для получения полисилоксанов линейного строения.

Немногочисленные данные указывают на то, что в присутствии никелевых катализаторов может быть получен в основном α -аддукт, содержащий внутреннюю силильную группу [21].

Однако в этих работах проведен только хроматографический анализ селективности и не описано препаративное выделение продуктов.

В настоящей работе нами было проведено изучение реакции стирола с метилдихлорсиланом в присутствии разных по природе металлокомплексных катализаторов с целью поиска эффективных катализаторов получения продуктов α -присоединения.

Исследования реакции метилдихлорсилана со стиролом, катализируемой никелоценом, показали, что присоединение начинается при температуре выше 50 °C, при этом выход продукта сильно зависит от концентрации катализатора. При концентрации катализатора 10^3 моль (никелоцена) на 1 моль стирола достигается конверсия не более 3 %. При концентрациях 2×10^{-2} моль катализатора на моль стирола конверсия составляет около 90 %. При

повышении температуры реакционной среды до 110–120 °C не происходит увеличения выхода конечного продукта при той же концентрации катализатора, но наблюдается появление второго изомера – продукта присоединения метилдихлорсилана к стиролу по правилу Фармера – β-изомера. Это можно объяснить тем, что никелоцен является неустойчивым веществом, и продукты его распада, главным образом частицы металлического никеля, при повышенных температурах также являются катализатором гидросилирования, хотя и менее активными, чем сам никелоцен. Металлический коллоидный никель катализирует реакцию присоединения метилдихлорсилана к стиролу, в основном, по правилу Фармера, тогда как чистый никелоцен направляет реакцию исключительно в сторону образования α-изомера.

Стабильность никелоцена может быть повышена добавлением трифенилfosfina [21]. Однако при этом происходит изменение региоселективности присоединения. Процентное содержание α-аддукта падает до 53, 24 и 0 % при добавлении к никелоцену 1, 2 и 5 молей трифенилfosfina. По-видимому, причиной такого изменения селективности является замещение цикlopентадиеновых лигандов на fosfinовые лиганды.

Поэтому для получения α-аддукта реакцию под влиянием никелоцена целесообразно вести при относительно низких температурах, используя, по возможности, высокую концентрацию катализатора.

Исследование каталитической реакции присоединения метилдихлорсилана к стиролу под влиянием $[Pd(Bu_3P)_2Cl_2]$ показало, что при температуре ниже 70 °C реакция не происходит. При 100 °C наблюдается разложение палладиевого комплекса с образованием палладиевого коллоида. По данным хроматографического анализа образуются оба аддукта в соотношении α/β 80/20.

Таким образом, эти данные подтверждают возможность преимущественного получения α-аддукта в случае применения никелевых и палладиевых катализаторов. Однако комплексы этих металлов неустойчивы в условиях реакции и требуются большие количества катализатора.

Каталитические комплексы на основе платины и родия обладают значительно более высокой активностью, не требуют в отличие от никелоцена особых условий хранения, стабильны в условиях реакции. Требуемое количество каталитических комплексов на несколько порядков меньше, чем для никелевых катализаторов.

Как показано выше для комплексов платины характерно преимущественное направление реакции в сторону образования терминального аддукта, доля которого может достигать 100 %. Для катализаторов на основе родиевых комплексов удается получить более высокие выходы α-аддукта.

В данной работе особое внимание уделялось изучению влияния степени окисления родия на селективность реакции. Ранее реакции такого типа проводили в основном с соединениями Rh(I). В литературе укоренился устойчивый тезис, что эффективными катализаторами могут быть только соединения в низковалентном состоянии в силу их геометрического и электронного строения. Как правило, такие соединения имеют плоско-квадратное строение и при этом вакантные d-орбитали металла оказываются легко доступными для органических субстратов. Для Rh(I) такой способ активации был убедительно показан на большом круге реакций.

Схема механизма, предложенного Чоком и Харрадом для платиновых катализаторов и распространенная на комплексы родия(I) предполагает стадии окислительного присоединения – восстановительного эlimинирования для объяснения процесса гидросилирования. Окислительное присоединение трехзамещенных силанов $HSiR_3$ к комплексу металла с алкеном (обычно d8 и d10 конфигурации) сопровождается внедрением алкена в связь M–H и образовавшийся металл(силил)(ал-

кильный) комплекс подвергается восстановительному эlimинированию с образованием связи Si–C и регенерацией катализатора.

Однако, было показано, что соединения Rh(II) и Rh(III), имеющие октаэдрическое строение, также могут эффективно катализировать как реакции присоединения, так и реакции окисления – восстановления с участием кремнийгидридов [16, 23].

В таблице приведены данные, свидетельствующие о широких возможностях варьирования селективности путем изменения природы металлокомплексного катализатора. Для катализаторов на основе комплексов платины преимущественно образуются β-изомеры, достигая 100 %-ного выхода для фосфиновых комплексов. Для смещения направления реакции в сторону образования α-изомера целесообразно применение комплексов родия. При этом наибольший выход α-изомера получен в случае $[Rh(DMSO)_3Cl_3]$ (76 %), что убедительно указывает на перспективность использования октаэдрических комплексов родия(III) для получения α-изомеров, тогда как для получения β-изомеров предпочтительно использовать соединения двухвалентной платины.

Таблица. Соотношение продуктов реакции гидросилирования стирола метилдихлорсиланом (α/β в %-ном соотношении)

1	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ катализатор Спайера	52/48
2	$[Pt(Et_2SO)_2Cl_2]$	35/65
3	$[Pt(Et_2S)_2Cl_2]$	34/66
4	$[Pt(SbPh_3)_2Cl_2]^a$	37/63
5	$[Pt(AsPh_3)_2Cl_2]^a$	22/78
6	$[Pt(PPh_3)_2Cl_2]^a$	0/100
7	$[Pt(PBu_3)_2Cl_2]^a$	0/100
8	$[Rh(Ph_3P)_3Cl]$ катализатор Уилкинсона	70/30
9	$[Rh(Me_2SO)_3Cl_3]$	76/24
10	$[Ni(\pi-C_5H_5)_2]$	100/0
11	$[Pd(Bu_3P)_2Cl_2]$	80/20

Примечание ^a – данные из работы [9]

Различия в региоселективности комплексов обычно рассматриваются как следствие баланса донорно-акцепторной и дативной составляющей связей координированного олефина с атомом переходного металла. Если принять, что в ходе каталитического цикла происходит внутреннеокомплексное превращение координированных молекул олефина и гидросилана, то электрофильная атака атома кремния преимущественно направляется на атом углерода кратной связи, который имеет избыточный отрицательный заряд. Донорно-акцепторное взаимодействие несимметричной системы кратной связи наиболее сильно проявляется для концевой группы $=CH_2$, расположенной ближе к атому переходного металла, что может привести к изменению поляризации связи $CN=CH_2$ по сравнению с таковой в некоординированном олефине и появлению α-аддукта. Наличие в комплексе сильного σ-донорного лиганда, например третичного fosfina, должно препятствовать донорно-акцепторному взаимодействию с олефином, способствуя проявлению дативной составляющей; и, действительно, для катализаторов с такими лигандами преобладают продукты терминального присоединения. Напротив, π-акцепторный направляющий лиганд конкурирует за дативный вклад координации реагирующего олефина и благоприятствует его координации по донорному механизму, что выражается в увеличении выхода α-аддукта. В случае катализа H_2PtCl_6 направляющим лигандом будет один из координированных олефинов,

являющийся сильным π -акцептором, и доля α -аддукта составляет около 40 %. Если в предкатализаторе имеются другие лиганды, то селективность существенно зависит от их строения. Этот подход объясняет повышенное содержание α -аддукта при катализе сульфоксидными комплексами, однако не вписывается в механизмы Чока-Харрода для координационно-насыщенных комплексов Rh(III), и поэтому требуется поиск альтернативных объяснений.

Октаэдрический комплекс трехвалентного родия по своим каталитическим свойствам оказался на уровне стандартного катализатора Уилкинсона. Этот факт не совсем понятен с точки зрения возможного механизма действия данного катализатора. В случае одновалентного родия плоскоквадратные комплексы имеют вакантную p_z -орбиталь, которая может участвовать в образовании дополнительных связей, как с молекулами гидросилана, так и с молекулами других реагентов. В этом случае легко предположить наличие окислительного присоединения, как одной из ключевых стадий катализа. Однако для трехвалентного родия такой процесс кажется крайне сомнительным, хотя в работе [18] постулируется образование в качестве одного из интермедиатов силигидридного комплекса Rh(V).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа в молекуле $[Rh(Me_2SO)_3Cl_3]$ два сульфоксида координированы через атом серы, тогда как третий через атом кислорода [24]. Наличие в молекуле очень слабой связи родий-кислород для одного из трех сульфоксидных лигандов может быть причиной высокой каталитической активности сульфоксидного комплекса родия(III). По-видимому, этот лиганд легко вытесняется реагирующими субстратами, освобождая вакантное место для координации и последующих внутрикомплексных взаимодействий.

Экспериментальная часть

Комpleксы $[Rh(Me_2SO)_3Cl_3]$, $[Rh(Ph_3P)_3Cl]$ и $[Pd(Bu_3P)_2Cl_2]$ получены по методикам, описанным в [25–27] соответственно, сульфоксидные и сульфидные комплексы платины – по методикам работы [7].

Синтез никелоцена выполнен по методике, описанной в работе [28].

Спектры ЯМР 1H регистрировали на приборе Bruker WM-400 в $CDCl_3$ при рабочей частоте спектрометра – 400.13 МГц. Все результаты представлены в м.д. относительно ТМС. Измерения проводили без использования дополнительных эталонов с привязкой частоты к сигналу дейтерированного растворителя (дейтерохлороформа).

Спектры ЯМР ^{29}Si получены на спектрометре фирмы Bruker, частота 250 МГц.

Хроматографический анализ проводили на приборе фирмы Perkin Elmer, марка Clarus 500, оснащенный детектором по теплопроводности, газ-носитель гелий, скорость газа составляла $30\text{ см}^3/\text{сек}$, температура испарителя и детектора составляла 250°C , температура термостата колонок составляла 220°C , колонка длиной 2 метра, неподвижная фаза статистический сополимер полидиметилсилоксана и поли(метил)-3-фторпропилсилоксана на цеолите 500, массовая доля подвижной фазы 20 %.

Методика гидросилилирования под влиянием комплексов родия и платины Исследование реакции гидросилилирования под влиянием комплексов родия и платины проводили ампульным методом. В ампулу помещают метилдихлорсилан (1,27 ммоль), стирол (0,87 ммоль) и раствор катализатора (0,001 ммоль) (мольное соотношение силан/стирол/катализатор = 1270/870/1). Используют растворы катализаторов в хлористом метилене. Ампулу заливают и выдерживают в термостате при 50°C в течение 1 часа. По окончании реакции содержимое ампулы анализируют методом ПМР.

Методика гидросилилирования под влиянием никелоцена В 60 г. метилдихлорсилана (0,5 моль, 5 %-ный избыток) растворяют 3,8 г. никелоцена (2×10^{-2} моль), затем добавляют 52 г. стирола, заливают смесь в стеклянную ампулу объемом 250 см³, продувают сухим аргоном, охлаждают на спиртово-углекислотной бане до -80°C и запаивают. После нагревания ампулы до комнатной температуры, ампулу помещают на 3 часа в терmostat с температурой 60°C .

При этом в содержимом ампулы наблюдается характерное почернение из-за образования коллоидных частиц металлического никеля. После остывания ампулу вскрывают. Содержимое ампулы хроматографируют, а затем перегоняют. Выход продукта присоединения составляет 90 %.

1H ЯМР, δ, м.д.: $C_6H_5CH(CH_3)Si(CH_3)Cl_2$: 0,75 (3Н с $SiCH_3$); 1,4 (3Н, д CC_3 , J 7,0 Гц), 1,75 (1Н, к CH , J 7,0 Гц) 7,2–7,5 (5Н, м C_6H_5). ^{29}Si ЯМР для чистого α -продукта представляет собой один пик в области 10,6 м.д., однако для образцов, синтез которых осуществлялся при температуре 65°C и выше наблюдается присутствие слабого сигнала в области 13,1 м.д., принадлежащего метил-2-фенилэтилдихлорсилану, изомеру неразветвленного строения.

Выводы

Региоселективность присоединения метилдихлорсилана к стиролу варьируется в широких пределах от 100 % β -изомера до 100 % α -изомера, в зависимости от строения металлокомплексного катализатора.

Для получения α -аддукта под влиянием никелоцена реакцию целесообразно вести при относительно низких температурах (65°C), используя, высокую концентрацию катализатора (2×10^{-2} моль катализатора на моль стирола).

Для катализаторов на основе комплексов родия наибольший выход α -изомера получен в случае $[Rh(DMSO)_3Cl_3]$ (76 %), что указывает на перспективность использования октаэдрических комплексов родия(III) для получения α -региоизомеров, тогда как для получения β -изомеров предпочтительно использовать соединения двухвалентной платины с фосфиновыми лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00890).

Литература

1. Speier J.L. Homogeneous catalysis of hydrosilylation by transition metals // Adv. Organometal. Chem. 1979. Vol. 17. P. 407-447.
2. Seiler C.D., Vahlensieck H.J. Method of preparing 2-phenylethylchlorosilanes: pat. 3331682 Germany. № US19840644808; priority date 02.08.1983; publication 27.08.1985.
3. Seiler C.D., Vahlensieck H.J. Unsaturated silicon organic compounds containing keto groups: pat. 2519720. Germany. № US19760683160; priority date 02.05.1975; publication 11.04.1978.
4. Brown E.D. β -Phenylethylchlorsilanes: pat. US 4417069 // C.A. 1984. Vol. 100. 51828s.
5. Рейхсфельд В.О., Гельфман М.И., Хватова Т.П., Астраханов М.И., Гаврилова И.В. Гидросилилирование арилалканов в присутствии фосфиновых комплексов двухвалентной платины // Журн. общ. хим. 1977. Т. 47. Вып. 9. С. 2093-2099.
6. Рейхсфельд В.О., Хватова Т.П., Астраханов М.И. Некоторые закономерности реакции гидросилилирования под влиянием тетракис-трифенилфосфинплатины (0) // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. Вып. 11. С. 2625-2626.
7. Трофимов А.Е., Слевак В.Н., Лобадюк В.И., Скворцов Н.К., Рейхсфельд В.О. Гидросилилирование на сульфоксидных и сульфидных комплексах платины(II) // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. Вып. 9. С. 2048-2052.

8. Caseri W., Pregosin P.S. Hydrosilylation chemistry and catalysis with *cis*-PtCl₂(PhCH=CH₂)₂ // Organometallics. 1988. Vol. 7. № 6. P. 1373-1380.
9. Титов К.Э., Гавриленко Ф.А., Воробьев-Десятовский Н.В., Скворцов Н.К. Влияние строения фосфиновых лигандов в комплексах платины (II) на их катализические свойства в реакции гидросилилирования // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. Вып. 9. С. 1942-1946.
10. Скворцов Н.К., Бровко В.С., Рейхсфельд В.О. Закономерности гидросилилирования на ионно-закрепленных комплексах платины // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. Вып. 10. С. 2310-2316.
11. Caseri W., Pregosin P.S. Mechanistic aspects of the platinum catalysed hydrosilylation of PhCH=CH₂ with Et₃SiH // J. Organomet. Chem. 1988. Vol. 356. № 2. P. 259-269.
12. Skvortsov N.K. Rhodium Complexes as Hydrosilylation Catalysts // Rhodium Express. St.Petersburg. 1994. No 4. P. 4-36.
13. Kuncova G., Chvalovsky V. Steric effects in hydrosilylation of styrene // Collect. Czech. Chem. Commun. 1980. Vol. 45. № 7. P. 2085-2099.
14. Kuncova G., Chvalovsky V. The effect of solvents of hydrosilylation of phenylalkens catalyzed by [RhCl{P(C₆H₅)₃}]₃ // Collect. Czech. Chem. Commun. 1980. Vol. 45. № 8. P. 2240-2246.
15. Onopchenko A., Sabourin E.T., Beach D.L. Rh(I) Catalyzed hydrosilylation of styrene // J. Org. Chem. 1983. Vol. 48. Iss. 25. P. 5101-5105.
16. Cornish A.J., Lappert M.F., Filatovs G.L., Nile T.A. Homogeneous catalysis IV. Hydrosilylation using tris(pentanedionato) Rh(III) or (tetrakis-acetato) dirhodium(II) as catalyst // J. Organomet. Chem. 1979. Vol. 172. P. 153-163.
17. Magomedov G.K., Andrianov K.A., Shkolnik O.V., Ismailov V.A. Hydrosilylation of olefins in the presence of metal carbonyls // J. Organomet. Chem. 1978. Vol. 149. №1. P. 29-36.
18. Nagashima H., Tatebe K., Ishibashi T., Sakakibara J., Itoh K. (PPh₃)₃RhCl-catalysed hydrosilylation of unsaturated molecules by 1,2-bis(dimethylsilyl)ethane: unprecedented rate difference between two silicon-hydrogen bonds // Organometallics. 1989. Vol. 8. № 10. P. 2495-2496.
19. Hagiwara T., Taya K., Yamamoto Y., Yamazaki H. Hydrosilylation of α -methylstyrene and ketones catalyzed by group 10 and rhodium isocyanide complexes // J. Mol. Catal. 1989. Vol. 54. № 2. P. 165-170.
20. Yamamoto K., Kiso Y., Ito R., Tamao K., Kumada M. Catalytic asymmetric hydrosilylation of atoms: III. Chiral phosphine-palladium (II) complexes as hydrosilylation catalysts // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 210. № 1. P. 9-17.
21. Молдавская Н.А., Хватова Т.П., Скворцов Н.К., Рейхсфельд В.О. Активирующее влияние трифенилfosfina на гидросилилирование олефинов в присутствии π-комплексов никеля // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. Вып. 4. С. 851-854.
22. Čapka M., Svoboda P., Hetflejs J. Catalysis by metal complexes. XII. Selective preparation of 1- and 2-trichlorosilyl-1-phenylethane by hydrosilylation // Collect. Czech. Chem. Commun. 1973. Vol. 38. № 12. P. 3830-3833.
23. Войнова Т.В., Слевак В.Н., Скворцов Н.К. Трихлоротрис-(диметилсульфоксид)родий как катализатор реакции дегидроконденсации дифенилсилина с метанолом // Известия СПбГТИ(ТУ). 2012. № 16(42). С. 8-10.
24. Harlos M., Ott I., Gust R., Alborzinia H., Wolf S., Kromm A., and Sheldrick W. S. Synthesis, Biological Activity, and Structure-Activity Relationships for Potent Cytotoxic Rhodium(III) Polypyridyl Complexes // J. Med. Chem. 2008. Vol. 51. P. 3924-3933.
25. Кукушкин Ю.Н., Рубцова Н.Д. Диметилсульфоксидные комплексные соединения родия (III) // Журн. неорг. химии. 1969. Т. 14. Вып. 7. С. 1867-1870.
26. Osborn J.A., Jardine F.H., Young J.F. The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogen of rhodium (I) and some reaction there of including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives // J. Chem. Soc. (London). A. 1966. P. 1711-1732.
27. Колхун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. М.: «Химия», 1989. 400 с.
28. Несмелянов А.Н., Кочетков К.А. [и др.]. Методы элементоорганической химии. Кобальт, никель, платиновые металлы / под ред. А.Н. Несмелянова и К.А. Кочеткова. М.: «Наука», 1978. С. 360-464.