



XX МОЛОДЕЖНАЯ
ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
18-21 сентября 2017 г., Казань



ТЕЗИСЫ
ДОКЛАДОВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) И Rh(III) В РЕАКЦИЯХ КРЕМНИЙГИДРИДОВ

А.А. Елисеева, Е.Г. Прудникова, Н.К. Скворцов

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет), Санкт-Петербург, Россия
190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
e-mail: nastya.shkinder@gmail.com*

Реакции гидросилилирования и дегидроконденсации кремнийгидридов, катализируемые металлокомплексами, широко применяются в препаративном и промышленном синтезе различных кремнийорганических соединений, и представляют значительный теоретический и практический интерес для химии кремния. Несмотря на то, что исследованию реакций гидросилилирования посвящено множество работ, продолжается поиск новых перспективных катализаторов для данных реакций. Целью настоящего исследования являлось изучение сульфоксидных комплексов Pt(II) и Rh(III) в реакциях каталитической дегидроконденсации и гидросилилирования.

Октаэдрический комплекс Rh(III) – $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{SO})_3\text{Cl}_3]$ проявляет высокую каталитическую активность в реакции гидросилилирования стирола метилдихлорсиланом [1] с преимущественным образованием продукта α -присоединения (76 %), который представляет наибольший интерес, так как в этом случае образуется асимметрический атом углерода, что может в перспективе привести к получению хиральных кремнийорганических продуктов. Наибольший выход β -изомера получен в случае катализа сульфоксидным комплексом Pt(II) – $[\text{Pt}(\text{Et}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2]$ (65 %).

Установлено, что сульфоксидные комплексы на основе Rh(III) также проявляют высокую каталитическую активность в реакции гидросилилирования ацетофенона дифенилсиланом [2]. Исследование каталитических свойств анионных комплексов Rh(III) с сульфоксидными лигандами $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{RhCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2]^-$, $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{RhCl}_3\{\text{p-TolS}(\text{O})\text{Me}\}_2\text{Cl}_4]^-$ показало, что они превосходят нейтральные комплексы Rh(III) $[\text{RhCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})_3]$, $[\text{RhCl}_3(\text{p-TolS}(\text{O})\text{Me})_3]$ как по активности, так и по селективности. При применении родиевых катализаторов наряду с образованием продукта гидросилилирования происходит протекание дегидрогенативного силилирования с образованием силилового эфира енола, тогда как при катализе сульфоксидными комплексами Pt(II) – $[\text{Pt}(\text{Et}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{SO})_2\text{Cl}_2]$ подобного конкурентного направления не наблюдается.

Высокая каталитическая активность обсуждаемых сульфоксидных комплексов также нами показана на примере реакции дегидроконденсации дифенилсилана с метанолом. Подробно изучено влияние растворителей [3] и добавок электронодоноров [4] на протекание данной реакции. Установлено, что введение электронодонорных добавок и растворителей существенно изменяет каталитическую активность комплекса $[\text{Rh}(\text{Et}_2\text{SO})_3\text{Cl}_3]$, так как в этом случае происходит замещение одного слабосвязанного сульфоксидного лиганда на субстрат, что открывает возможность изменения структуры исходного комплекса и позволяет регулировать активность и селективность предкатализатора.

Список литературы

1. А.А. Елисеева, В.Н. Спевак, А.В. Калинин, Н.К. Скворцов. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, **2014**, 26 (52), 48-52.
2. А.А. Елисеева, Н.А. Гончарова, В.Н. Спевак, Н.К. Скворцов. *Мат. научн. конфер., посвящ. 186-й годовщине образ. СПбГТИ (ТУ)*, **2014**, 52.
3. А.А. Елисеева, Е.Г. Прудникова, К.А. Хохряков, В.Н. Спевак, Н.К. Скворцов. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, **2015**, 32(58), 85-89.
4. А.А. Елисеева, В.Н. Спевак, Н.К. Скворцов. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, **2016**, 37(63), 20-22.