



**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: nastyashkinder@gmail.com*

Реакции гидросилирирования и дегидроконденсации кремнийгидридов, катализируемые металлокомплексами, широко применяются в препартивном и промышленном синтезе различных кремнийорганических соединений, и представляют значительный теоретический и практический интерес для химии кремния. Несмотря на то, что исследованию реакций гидросилирирования 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 гидросилирирования.

Октаэдрический комплекс Rh(III) – $[Rh(Me_2SO)_3Cl_3]$ проявляет высокую каталитическую активность в реакции гидросилирирования 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 хиальных кремнийорганических продуктов. Наибольший выход β -изомера получен в случае катализа сульфоксидным комплексом Pt(II) – $[Pt(Et_2SO)_2Cl_2]$ (65 %).

Установлено, что сульфоксидные комплексы на основе Rh(III) также проявляют высокую каталитическую активность в реакции гидросилирирования ацетофенона дифенилсиланом [2]. Исследование каталитических свойств анионных комплексов Rh(III) с сульфоксидными лигандами $[Et_3NH]^+[RhCl_3(Me_2SO)_2Cl_2]^-$, $[Et_3NH]^+[RhCl_3\{p-TolS(O)Me\}_2Cl_4]^-$ показало, что они превосходят нейтральные комплексы Rh(III) $[RhCl_3(Me_2SO)_3]$, $[RhCl_3(p-TolS(O)Me)_3]$ как по активности, так и по селективности. При применении родиевых катализаторов наряду с образованием продукта гидросилирирования происходит протекание дегидрогенативного силирирования с образованием силилового эфира енола, тогда как при катализе сульфоксидными комплексами Pt(II) – $[Pt(Et_2SO)_2Cl_2]$ и $[Pt(Me_2SO)_2Cl_2]$ 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 $[Rh(Et_2SO)_3Cl_3]$, 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.