

Всероссийская молодежная конференция-школа
с международным участием

«Достижения и проблемы современной химии»

Санкт-Петербург, 10–13 ноября 2014 г.



Book of Abstracts / Тезисы докладов

Санкт-Петербург, 2014 г.

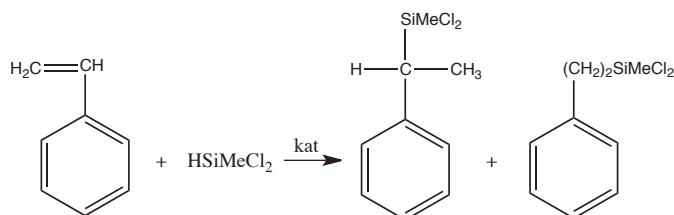
Селективность реакции гидросилилирования стирола метилдихлорсиланом в присутствии металлокомплексных катализаторов

А.А. Елисеева, В.Н. Спевак, Н.К. Скворцов*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д. 26

*E-mail: skvorn@mail.ru

Региоселективность гидросилилирования стирола метилдихлорсиланом существенно зависит от природы катализатора.



Соотношение продуктов α - и β -присоединения, изменяется в широких пределах для катализаторов на основе комплексов платины $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{SO})_2]$ 35/65, $[\text{PtCl}_2(\text{SbPh}_3)_2]$ 37/63, $[\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)_2]$ 22/78, $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 0/100. В случае применения фосфиновых комплексов платины достигается 100 % селективность в отношении терминального продукта.

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. Такое направление реакции реализуется в случае применения никелевых $[\text{NiCp}_2]$ 100/0 и палладиевых катализаторов. Однако комплексы палладия и никеля неустойчивы в условиях реакции, требуются большие количества катализатора и, как правило, жесткие условия.

В настоящей работе показана высокая каталитическая активность в реакции метилдихлорсилана со стиролом октаэдрического комплекса $[\text{RhCl}_3(\text{DMSO})_3]$, неуступающего по своим характеристикам классическому катализатору Уилкинсона $[\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3]$.

Проявление каталитической активности этого координационно-насыщенного комплекса не укладывается в традиционные схемы механизмов гидросилилирования. При этом высокий выход α -изомера, полученный в случае $[\text{RhCl}_3(\text{Me}_2\text{SO})_3]$ 76/24 показывает на перспективность использования комплексов родия (III) для получения α -стереоизомеров.

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