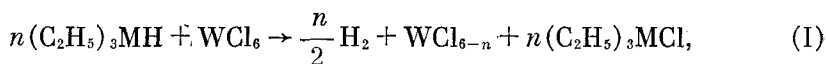


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. М. ВДОВИН,
В. Н. КАРЕЛЬСКИЙ, И. В. СИЛКИНА, Б. В. КАЧАРМИН, Э. Д. БАБИЧ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ WCl_6 ОРГАНОГИДРИДАМИ ЭЛЕМЕНТОВ IVБ ГРУППЫ

Ранее нами было показано (¹), что двухкомпонентная система, включающая WCl_6 и органогидридсиланы, является эффективным катализатором диспропорционирования ациклических олефинов. Подобно металлоорганическим соединениям (²) кремнийгидриды восстанавливают галогениды переходных металлов VI группы до более низких степеней окисления. При этом наблюдается выделение водорода и образование соответствующих органохлорсиланов. В аспекте дальнейшего исследования указанных катализаторов и, в частности, для выяснения процесса формирования активного центра казалось интересным расширить представление о восстановительных свойствах органогидридов IVБ группы.

В настоящей работе изучалась возможность использования в качестве восстановителей WCl_6 структурно-подобных органогидридов Si, Ge и Sn, а также влияние природы заместителей в органогидридсиланах на их реакционную способность. Установлено, что триэтилгерман и -станнан взаимодействуют с WCl_6 подобно триэтилсилану (¹). Реакция быстро протекает в различных растворителях (C_6H_6 , C_6H_5Cl , CCl_4) уже при комнатной температуре. Во всех случаях при соотношении $(C_2H_5)_3MH/WCl_6=2$ наблюдается практически количественное выделение водорода и образование эквимолекулярных количеств хлоргермана и -станнана:



где $M=Si, Ge, Sn$; $n \leq 4$.

Интересно отметить, что $Sn-C_2H_5$ -группа, способная взаимодействовать с WCl_6 , оставалась стабильной в условиях эксперимента. В реакционной смеси мы не обнаружили возможных продуктов этой реакции — $(C_2H_5)_2SnCl_2$ и $C_2H_5SnCl_3$. В специальных опытах с $(C_2H_5)_4Sn$ было установлено, что при комнатной температуре сравнительно быстро происходит замена одного этильного радикала; последующее расщепление $Sn-C$ -связей сильно замедляется из-за стабилизирующего влияния электроотрицательного заместителя (хлора).

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, активность указанных органогидридных производных элементов подгруппы углерода весьма близка: относительные константы скорости ($k_{отн}$) в расчете на 25, 50 и 75 % превращения соответственно равны для $(C_2H_5)_3SiH$, $(C_2H_5)_3GeH$ и $(C_2H_5)_3SnH$ 0,72—1,00—1,00; 0,69—1,0—1,00 и 0,71—0,77—1,00. Сходен также характер кинетических кривых. Выделению H_2 предшествует небольшой индукционный период (3—5 сек.). По достижении конверсии 9—11 % наблюдается некоторое увеличение скорости восстановления. Немонотонное изменение скорости выделения H_2 , отражающее, вероятно, многостадийный характер восстановления гидридными производными IVБ группы, особенно отчетливо проявляется на кинетических кривых медленно реагирующих органогидридхлорсиланов (рис. 2). Так, замена одного органического радикала на атом хлора существенным образом (более чем на 2 по-

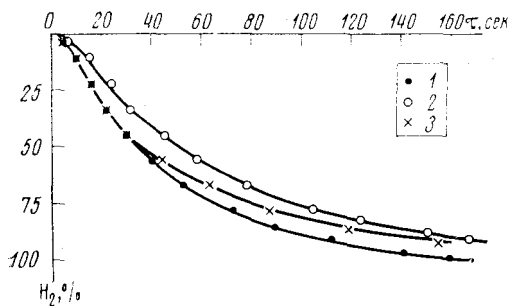


Рис. 1

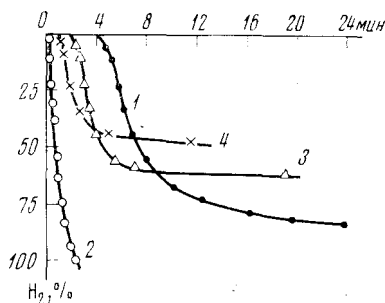


Рис. 3

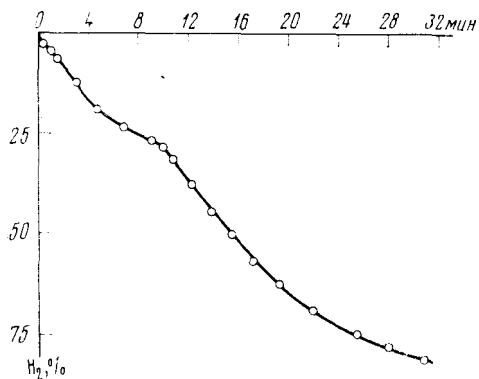


Рис. 2

Рис. 1. Взаимодействие органогидридных производных элементов IVB группы $(C_2H_5)_3MH$ с WCl_6 ($C=0,01$ мол/л) в C_6H_5Cl при 20° . Соотношение 2:1. 1 — $(C_2H_5)_3SnH$, 2 — $(C_2H_5)_3SiH$, 3 — $(C_2H_5)_3GeH$

Рис. 2. Взаимодействие $(C_2H_5)_2SiClH$ ($C=1,06 \cdot 10^{-1}$ мол/л) с WCl_6 в C_6H_5Cl . Соотношение $\equiv SiH/WCl_6=2$; $t=50^\circ$

Рис. 3. Взаимодействие органогидридсиланов с WCl_6 . Соотношение $\equiv SiH/WCl_6=2$. Концентрация $WCl_6=1 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $t=20^\circ$. 1 — $(iso-C_3H_7)_3SiH$, 2 — $(n-C_3H_7)_3SiH$, 3 — $ClCH_2(CH_3)_2SiH$, 4 — $(C_6H_5)_2SiH_2$

рядка) понижает скорость восстановления. При этом значительно возрастает индукционный период (в 45 раз по сравнению с $iso-(C_3H_7)_3SiH$ — опыт № 9 и № 10, табл. 1). Перегиб на кривых конверсии, по-видимому, связан с образованием WCl_5 . Представление о ступенчатом характере восстановления WCl_6 согласуется также с результатами определения содержания W и Cl в осадках, образующихся при взаимодействии эквимольных количеств $(C_2H_5)_3SiH$ и WCl_6 . Важно отметить, что понижение реакционной способности соответствующих органогидридсиланов в реакции (I) сопровождается уменьшением (или исчезновением) каталитической активности систем на их основе. Так, диспропорционирование гексена-1 по методике (4) на WCl_6 при $50^\circ C$ не идет в присутствии $iso-(C_3H_7)_3SiH$ и замедляется с $(C_2H_5)_2Si(Cl)H$. $(C_2H_5)Si(Cl_2)H$ вообще не реагирует с выделением H_2 .

Результаты восстановления WCl_6 другими органогидридсиланами приведены на рис. 3 и в табл. 1. Из этих данных следует, что триалкилсиланы нормального строения мало различаются по активности. Последнюю оценивали по величинам $k_{отн}$ при различных степенях превращения и продолжительности индукционного периода ($\tau_{инд}$). Она практически не меняется при значительном увеличении (с 2 до 7 атомов углерода) длины алкильной цепи (опыт № 1 и № 4). Разветвление в органическом радикале (переход к $iso-(C_3H_7)_3SiH$ — опыт № 3) снижает скорость приблизительно на половину порядка и более чем на порядок увеличивает $\tau_{инд}$. Дифенилсилан (опыт № 5), несмотря на двукратное увеличение количества реакционных центров, также реагирует заметно медленнее, что, вероятно, связано с электроноакцепторными свойствами фенильного радикала. Введение $SiClH_2$ -группы снижает скорость восстановления намного меньше по сравнению с галогидсиланами (опыт № 6). Циклические гидридсиланы менее активны

Таблица 1

Влияние заместителей у атома кремния в гидридсиланах на скорость выделения H_2

№ опыта	Гидридсилан *	$\tau_{\text{инд.}}$ мин.	$k_{\text{отн.}}$			Т-ра, °С
			на 25%	50%	75%	
1	$(C_2H_5)_3SiH$	0,25	0,8	0,77	0,62	20
2	$(n-C_3H_7)_3SiH$	0,15	1	1	1	20
3	$(изо-C_3H_7)_3SiH$	4,20	0,2	0,2	—	20
4	$(n-C_7H_{15})_3SiH$	0,25	1	1	1	20
5	$(C_6H_5)_2SiH_2$	1,02	0,2	$2,9 \cdot 10^{-2}$	—	20
6	$ClCH_2(CH_3)_2SiH$	2,00	0,3	0,1	—	20
7	 Si(H)CH ₃	0,07	0,57	0,54	0,57	20
8	 Si(Cl)H	91	—	—	—	50
9	$(C_2H_5)_2Si(Cl)H$	19	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	—	50
10	$(изо-C_3H_7)_3SiH$	0,42	1	1	—	50

* Опыты № 1—10 проводили в бензоле.

в реакции (I), как это видно на примерах 1-метил-1-силациклобутана (опыт № 7) и 1-хлор-1-силациклопентана (опыт № 8). При этом в первом случае в реакционной смеси был обнаружен 1-метил-1-хлор-1-силациклобутан, что свидетельствует об устойчивости 4-членного кольца в условиях эксперимента. Это подтверждает и характер кинетической кривой.

Наблюдаемые закономерности дают основания думать, что в случае реакции (I) речь идет об электрофильном замещении водорода в силанах на галоген (3). Изученная реакция, по-видимому, представляет собой ряд последовательно-параллельных превращений, важную роль в которых играет комплексообразование. Определенную информацию об этом дают опыты с добавками соединений, обладающих донорными свойствами. Так, введение в исходную смесь $(CH_3)_3SiCl$ снижает скорость восстановления. При добавке $(C_6H_5)_3P$ выделения газа не происходит совсем. Можно думать, что упомянутый выше эффект хлора на активность Si—H-связей связан не столько с индуктивным его влиянием, а объясняется конкурентным донорно-акцепторным взаимодействием групп $\equiv Si-H$ и $\equiv Si-Cl$. Представляется вероятным, что после образования комплекса $[R_3SiH \cdot WCl_n]$ [A] или $[HWCl_n \cdot R_3Si]$ [B] процесс элиминирования H_2 обусловлен взаимодействием двух молекул типа (A) или (B), либо молекулы гидридсилана с комплексом.

При изучении влияния характера заместителей и типа гидрида помещали 150 мл 0,01 мол раствора WCl_6 (в C_6H_6 , C_6H_5Cl или CCl_4) в термостатируемый реактор с рубашкой, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и магнитной мешалкой, системой улавливания газа (мерная бюретка, манометр), добавляли при интенсивном перемешивании 0,02 мол. гидридного производного (в 10 мл растворителя) и измеряли скорость выделения H_2 . Осадок отфильтровывали в инертной атмосфере, вакуумировали и анализировали на содержание гидролизующего Cl и вольфрама. Фильтрат переконденсировали в вакууме, определяли содержание гидролизующего Cl (в процентах) и состав конденсата по данным газожидкостной хроматографии.

Из 1,43 г (0,0036 г-мол) WCl_6 и 0,420 г (0,0036 г-мол) $(C_2H_5)_3SiH$ получили 1,1 г осадка галогенидов W, отвечающих составу WCl_5

Найдено %: Cl 49,1; W 51,0
Вычислено %: Cl 49; W 51

Анализ содержания W проводили по методике (⁴). Все эксперименты с растворами WCl₆ проводили в атмосфере сухого очищенного аргона. Гидридные производные элементов IVБ группы синтезировались по известным методикам (⁵, ⁶), их физико-химические константы соответствовали литературным, чистота $\geq 99\%$ по данным г.ж.х.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, т. 213, 356 (1973). ² W. B. Hughes, Organomet. Chem. Synthesis, v. 1, 34 (1972). ³ L. H. Sommer, O. F. Bennett, J. Am. Chem. Soc., v. 79, 3296 (1957). ⁴ А. В. Виноградов, М. Н. Оронова, ЖАХ, т. 23, 696 (1968). ⁵ V. Bařant, V. Chvalovsky, Organosilicon Compounds, Prague, 1965. ⁶ Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец, «Наука», 1968.