

УДК 547.541.124

ХИМИЯ

И. А. ОРЕШКИН, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Е. И. ТИНЯКОВА,
К. Л. МАКОВЕЦКИЙ

ГЕНЕРИРОВАНИЕ КАРБЕНОВЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ РАСПАДЕ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА, СОДЕРЖАЩИХ ТРИМЕТИЛГЕРМИЛМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

В работе (¹) впервые сообщалось о том, что вольфраморганические соединения с триметилсилилметильными группировками, эффективные в цепном процессе полимеризации циклоолефинов, генерируют карбеновые активные центры за счет распада их по схеме:



Факторами, благоприятствующими этой реакции, по-видимому, являются стабилизация карбена переходным металлом и большое сродство атома хлора к кремнию. Можно было ожидать возможность протекания аналогичных реакций в случае германиевого аналога вольфраморганического соединения.

В настоящем сообщении приводятся данные по изучению состава продуктов распада вольфраморганического соединения, образующегося при взаимодействии WCl_6 с $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{Li}$. В сопоставлении с данными для соответствующих триметилсилилметильных производных вольфрама. Реакцию проводили в толуоле при 25° путем добавления к WCl_6 раствора литийорганического соединения. Продолжительность реакции 30 мин. Анализ продуктов проводили хроматографически (сквалан на хромосорбе W, длина колонки 3 м, температура 70°). Результаты определения представлены в табл. 1.

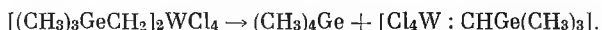
Таблица 1

Выход $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ и $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ в процентах от $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{Li}$

	Li/W, мол. отношение		
	2:1	1:1	1:2
$\text{WCl}_6\text{--LiCH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$			
$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	34,5	43,5	55,4
$(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$	24,0	11,3	11,2
$\text{Cl}_5\text{WCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (¹)			
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$		31,7	
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$		28,5	

В отличие от соответствующих силильных производных, доля $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ в продуктах реакции существенно выше, а доля $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ соответственно снижается. Общий выход указанных продуктов составляет 50–60% от количества введенного в реакцию литийорганического соединения. Отсутствие $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{D}$ при распаде $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{WCl}_5$ в дейтерированных растворителях C_6D_{12} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$ служило основанием для заключения о том, что образование $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ не связано с наличием радикальных стадий распада (¹). Учитывая, что $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{Li}$ в углеводородных растворителях находится, по-видимому, в ассоциированном со-

стоянии, первичные акты взаимодействия литийорганического соединения с WCl_6 могут вести к образованию $[(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2]_2\text{WCl}_4$. Образование $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$, по-видимому, связано с диспропорционированием этих групп по схеме:



Возможность такой реакции была ранее показана в работе ⁽²⁾ на примере неопентильных соединений тантала. С этим коррелирует тот факт, что при избытке $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{Li}$ наблюдается повышение выхода тетраметилгермана.

Нами установлено, что исследуемая каталитическая система эффективна для полимеризации циклоолефинов при обычных температурах.

Можно ожидать, что аналогичный распад вольфраморганических соединений будет наблюдаться при наличии в β -положении к атому вольфрама некоторых других элементов (Sn, Al и т. п.).

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

Поступило
11 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, т. 223, 1369 (1975).
² R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., v. 96, 6796 (1974).