

На правах рукописи

БОЧКАРЕВ АНДРЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ

**КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩИЕ
КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА.
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород - 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор, академик РАН

Абакумов Глеб Арсентьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
доктор химических наук, профессор

Беспалова Наталья Борисовна

Гущин Алексей Владимирович

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится “29” апреля 2009 г. в 14.00 час. на заседании
диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном
университете им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр.
Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан “28” марта 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Захарова О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Реакции метатезиса олефинов, отличающиеся большим разнообразием превращений углеводородов, являются одним из наиболее мощных современных методов синтеза разнообразных органических соединений, включая биологически активные производные и полимерные материалы, получить которые другими методами значительно сложнее или вообще невозможно. К числу наиболее активных катализаторов этих процессов относятся алкилиденные комплексы вольфрама типа $R-C(H)=W(NAr)(OR')_2$ и аналогичные соединения молибдена, а также алкилиденные комплексы рутения. После открытия Широком в конце 80-х годов прошлого века алкилиденных комплексов вольфрама и обнаружения их каталитической активности работы в области метатезиса олефинов получили большое распространение. Было синтезировано большое число алкилиденных соединений вольфрама с различными алколюлятными группами и имидными лигандами и определены зависимости между каталитическими свойствами комплексов и природой входящих в их состав алколюлятных и имидных лигандов. Следует, однако, отметить, что практически во всех исследованных комплексах присутствовал неопентиленовый ($=CH-Bu^t$) или неофиленовый ($=CH-CMe_2Ph$) заместитель. Сведения об алкилиденных комплексах вольфрама с другими карбеновыми фрагментами, в том числе с карбеновыми фрагментами, содержащими элементорганические заместители на основе элементов 14 группы, до последнего времени оставались крайне ограниченными. Вместе с тем, можно было ожидать, что использование подобных фрагментов, а также изменение природы других лигандов в алкилиденных комплексах вольфрама окажет существенное влияние на их каталитические свойства в реакциях метатезиса олефинов. Несмотря на многочисленные исследования, синтетические возможности реакций метатезиса олефинов, а также некоторые закономерности этих процессов, включая целенаправленный подбор катализаторов для получения того или иного продукта, остаются не раскрытыми.

Поэтому диссертационная работа, включающая разработку методов синтеза новых алкилиденных комплексов вольфрама с кремний- и германийсодержащими карбеновыми фрагментами и изучение их каталитических свойств в реакциях метатезиса олефинов, является актуальным исследованием.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке методов синтеза и получении новых моно- и биметаллических карбеновых комплексов вольфрама с кремний- и германийорганическими карбеновыми фрагментами и изучении их каталитических свойств на модельных реакциях гомометатезиса гекс-1-ена и метатезисной полимеризации циклооктена.

Объектами исследований являлись моно- и биметаллические комплексы вольфрама с кремний- и германийорганическими карбеновыми заместителями, а также продукты каталитических реакций с их участием.

Методы исследования. В работе использовались традиционные методы синтетической элементоорганической химии, химии ВМС, элементный анализ, ИК-, ЯМР- спектроскопия и рентгеноструктурный анализ (РСА).

Научная новизна и практическая значимость работы заключается в следующем:

разработаны методы синтеза и получены новые моно- и биметаллические карбеновые комплексы вольфрама с кремний- и германийорганическими карбеновыми фрагментами: $R_3Si-C(H)=W(NAr)(OR')_2$ ($R = Et, Ph$); $PhMe_2Si-C(H)=W(NAr)(OR')_2$; $R_3Ge-C(H)=W(NAr)(OR')_2$ ($R = Me, Et, Ph$); $(R'O)_2(ArN)W=(H)C-GeR_2-C(H)=W(NAr)(OR')_2$ ($R = Me, Et, Ph$); $(R'O)_2(ArN)W=(H)C-SiR_2-C(H)=W(NAr)(OR')_2$ ($R = Me, Ph$); $(R'O)_2(ArN)W=(H)C-SiMe_2SiMe_2=C(H)W(NAr)(OR')_2$ ($Ar = 2,6-Pr^i_2C_6H_3$; $R' = CMe_2CF_3$);

в качестве исходных реагентов для получения карбеновых комплексов синтезированы имидаалкильные производные вольфрама $(ArN)_2W(CH_2EMe_3)_2$ ($E=Si, Ge, Sn$) и изучены их реакции с трифторметансульфоновой кислотой и хлороводородом;

изучены каталитические свойства новых карбеновых комплексов вольфрама в реакциях гомометатезиса гекс-1-ена и метатезисной полимеризации циклооктена;

показано, что вольфрамовые катализаторы с углеводородными карбеновыми фрагментами в 3 раза активнее их гетероэлементсодержащих аналогов, а биметаллические катализаторы в 3 раза активнее монометаллических комплексов с аналогичными гетероэлементсодержащими заместителями;

установлено, что синтезированные карбеновые комплексы вольфрама являются активными инициаторами метатезисной полимеризации циклооктена, при этом стереорегулярность образующихся полиоктенамеров в существенной мере определяется составом и строением карбеновых фрагментов в исходных инициаторах.

На защиту выносятся следующие положения:

синтез новых моно- и биметаллических комплексов вольфрама с кремний- и германийорганическими карбеновыми фрагментами в реакциях алкилиденных соединений $R-C(H)=W(NAr)(OR')_2$ ($R = Bu^t, CMe_2Ph$) с кремний- и германийорганическими винильными реагентами;

образование гетероэлементсодержащих имидоамидных и карбеновых комплексов вольфрама в реакциях имидоалкильных производных $(ArN)_2W(CH_2EMe_3)_2$ ($E=Si, Ge, Sn$) с трифторметансульфоновой кислотой и хлороводородом;

катализ реакции гомометатезиса гекс-1-ена полученными комплексами вольфрама и установление зависимости между строением комплексов и их каталитической активностью;

иницирование карбеновыми комплексами вольфрама метатезисной полимеризации циклооктена и образование полиоктенамеров с различной стереорегулярностью и молекулярно-массовыми характеристиками при использовании различных вольфрамовых инициаторов.

Апробация работы.

Результаты исследований были представлены на IV Всероссийской

конференции по химии кластеров “Полиядерные системы и активация малых молекул” (Иваново, 2004), Международной конференции “From molecules towards materials” (Н. Новгород, 2005), V международной конференции по химии кластеров и полиядерных соединений “Clusters – 2006” (Астрахань, 2006), XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007), International conference on organometallic and coordination chemistry (Nizhny Novgorod, 2008), и трех Нижегородских сессиях молодых ученых за 2005-2007 гг.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 8 докладов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32113 и № 08-03-06118).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 142 наименования. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, включает 23 таблицы и 49 рисунков.

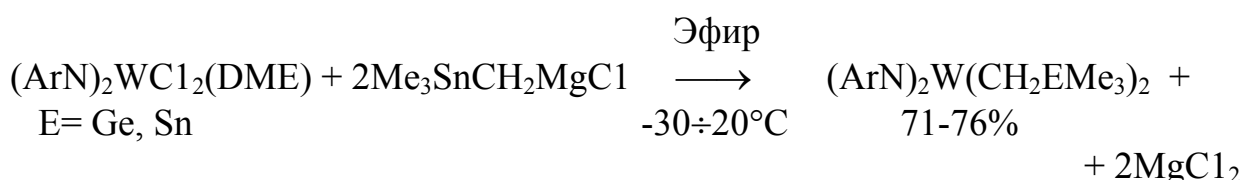
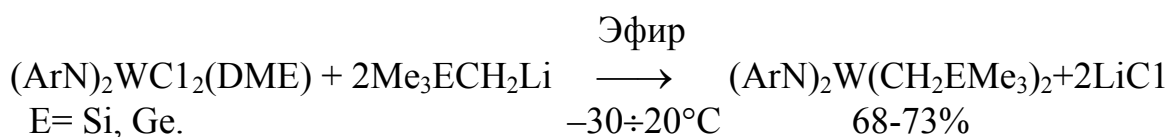
Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В главе 1 собраны, систематизированы и проанализированы литературные данные по методам синтеза, строению, свойствам и каталитической активности в реакциях метатезиса непредельных углеводородов известных карбеновых комплексов вольфрама. Глава 2 содержит обсуждение полученных результатов по синтезу кремний- и германийсодержащих карбеновых комплексов вольфрама, исследованию их строения, химических свойств и изучению каталитической активности в реакциях гомометатезиса гекс-1-ена, и метатезисной полимеризации циклооктена. В главе 3 представлены типовые методики экспериментов по синтезу новых соединений и изучению их каталитических свойств.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез имидаоалкильных комплексов $(ArN=)_2W(CH_2EMe_3)_2$ ($E=Si, Ge, Sn$) и их реакции с трифторметансульфоновой кислотой и хлороводородом

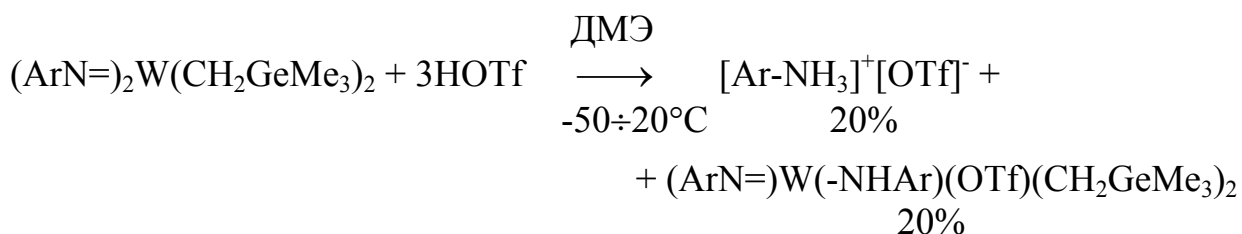
В соответствии с общей задачей первый этап исследований заключался в

разработке методов синтеза гетероэлементсодержащих карбеновых комплексов вольфрама. В качестве исходных реагентов для получения карбеновых комплексов нами были синтезированы новые имидаоалкильные производные:



Соединения $(\text{ArN})_2\text{W}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)_2$ выделены в виде неустойчивых на воздухе оранжевых кристаллических веществ, хорошо растворимых в обычных органических растворителях. Комплексы идентифицированы элементарным анализом, методами ¹H, ¹³C, ²⁹Si, ¹¹⁹Sn ЯМР- спектроскопии и РСА.

Известно, что реакции имидаоалкильных комплексов вольфрама $(\text{ArN})_2\text{W}(\text{Alkyl})_2$ (Alkyl= CH₂CMe₃, CH₂CMe₂Ph) с трифторметансульфоновой кислотой при соотношении реагентов 1 : 3 в растворе ДМЭ при температуре - 50°C приводят к образованию с высокими выходами карбеновых производных R-C(H)=W(NAr)(OTf)₂(DME). Нами было установлено, что в реакции германийсодержащего имидаоалкильного производного вольфрама с трифторметансульфоновой кислотой, в отличие от процесса с участием углеводородных аналогов, карбеновые комплексы не образуются:

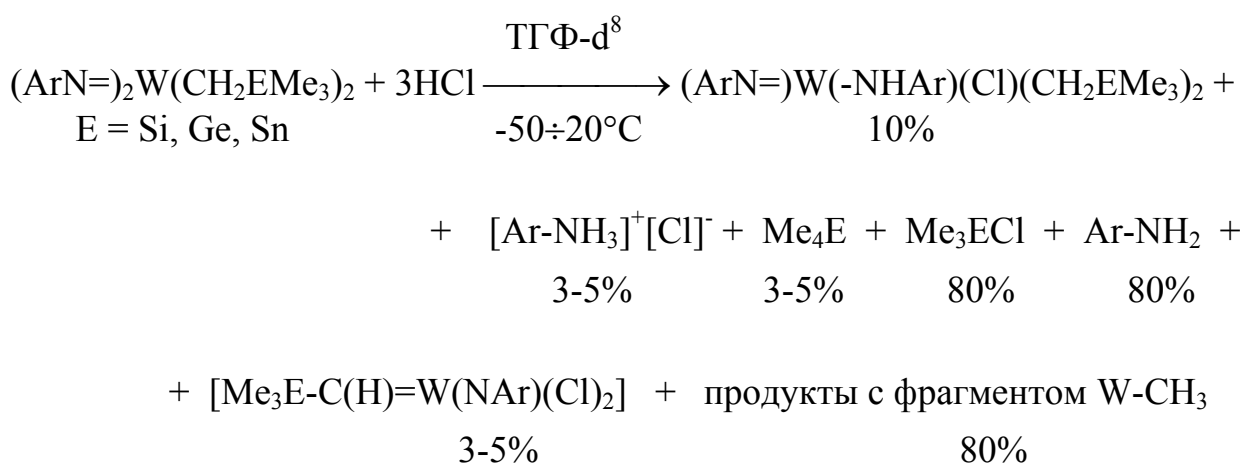


Среди продуктов реакции методом ¹H ЯМР спектроскопии удалось идентифицировать только анилиновую соль $[\text{Ar-NH}_3]^+[\text{OTf}]^-$ и амидоимидный комплекс $(\text{ArN}=\text{)W}(-\text{NHAr})(\text{OTf})(\text{CH}_2\text{GeMe}_3)_2$, являющийся, по-видимому, продуктом первой стадии реакции, т. е. продуктом присоединения молекулы трифторметансульфоновой кислоты по связи N=W в исходном имидаоалкильном

производном. В подтверждение этому было найдено, что взаимодействие $(\text{ArN}=\text{)}_2\text{W}(\text{CH}_2\text{GeMe}_3)_2$ с одним эквивалентом трифторметансульфоновой кислоты приводит к образованию $(\text{ArN}=\text{)}\text{W}(-\text{NHAr})(\text{OTf})(\text{CH}_2\text{GeMe}_3)_2$ в качестве основного продукта.

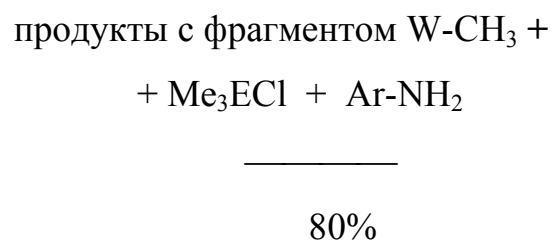
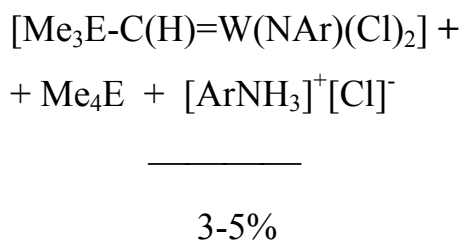
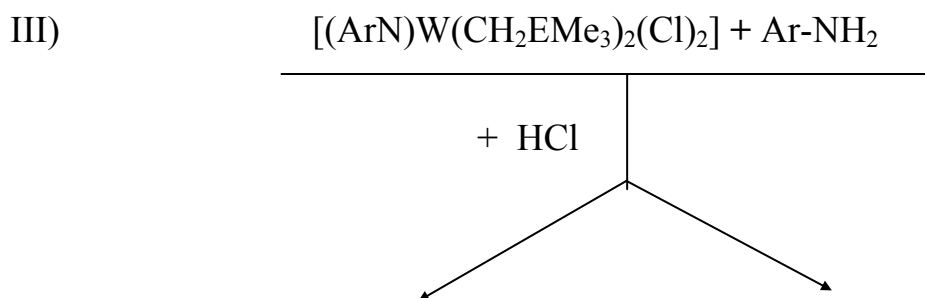
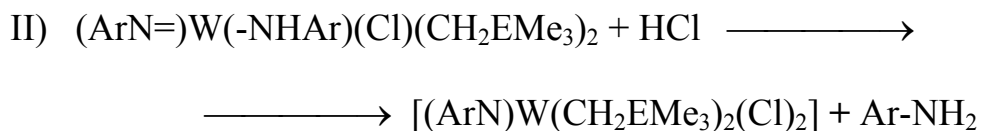
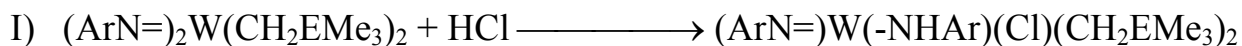
Поскольку реакции имидоалкильных соединений с трифлатной кислотой не привели к образованию желаемых гетероэлементсодержащих карбеновых комплексов, была предпринята попытка использовать в этом методе другую кислоту – хлористоводородную. Основанием для этого послужили литературные данные, в соответствии с которыми взаимодействие имидоалкильных производных молибдена с хлороводородом приводит к образованию карбеновых комплексов с невысокими выходами.

Взаимодействие гетероэлементсодержащих комплексов вольфрама $(\text{ArN}=\text{)}_2\text{W}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) с тремя эквивалентами хлороводорода в растворе THF-d_8 привело к образованию большого числа продуктов, среди которых методом ^1H ЯМР- спектроскопии были идентифицированы карбеновые комплексы предполагаемого состава $[\text{Me}_3\text{E}-\text{C}(\text{H})=\text{W}(\text{NAr})(\text{Cl})_2]$:



Выходы продуктов реакций были определены на основании сравнения интегральных интенсивностей соответствующих сигналов протонов в группах NHAr , $-\text{NH}_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{E}$, $(\text{CH}_3)_3\text{ECl}$, $-\text{NH}_2$, $\text{W}=\text{CH}-\text{EMe}_3$, $\text{W}-\text{CH}_3$ по отношению к общей интегральной интенсивности мультиплетного сигнала ароматических протонов в 2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$ заместителях.

Полученные данные позволяют предположить, что выше приведенная реакция протекает в соответствии со следующей схемой:



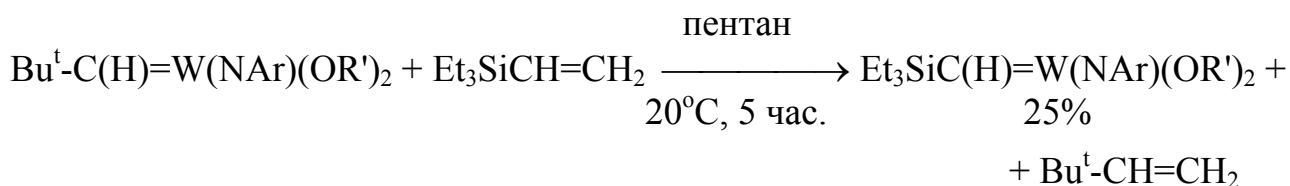
На первой стадии происходит присоединение молекулы хлороводорода по двойной связи W=N одного из имидных лигандов, при этом образуются амидоимидные комплексы $(\text{ArN}=\text{)W}(-\text{NHAr})(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{E}\text{Me}_3)_2$. На следующей стадии вторая молекула хлороводорода расщепляет одинарную связь W-N амидного лиганда, давая анилин и хлорсодержащий алкильный комплекс предполагаемого состава $[(\text{ArN})\text{W}(\text{CH}_2\text{E}\text{Me}_3)_2(\text{Cl})_2]$. Третья стадия реакций включает два направления. По первому направлению третья молекула хлороводорода взаимодействует с анилином, с образованием анилиновой соли, а хлорсодержащий алкильный комплекс претерпевает α -распад с выделением тетраметилсилана, -германа или -станнана, давая одновременно гетероэлементсодержащие карбеновые комплексы с фрагментами W=C(H)-E₃Me. По второму возможному направлению молекула хлороводорода расщепляет связь гетероэлемент-углерод CH₂-E₃Me с образованием триметилхлорсилана,

триметилхлоргермана или триметилхлорстаннана и производных вольфрама с группировками W-CH₃, состав и строение которых более подробно установить не удалось. Анилин в этом случае сохраняется в неизменном виде. Судя по выходу продуктов, по первому направлению реакции протекают на 3-5%, тогда как основным направлением является расщепление группировок CH₂-E с образованием Me₃ECI и метильных производных вольфрама.

2. Синтез кремнийсодержащих карбеновых комплексов вольфрама реакцией стехиометрического метатезиса

Поскольку описанный выше метод не позволил получить гетероэлементсодержащие карбеновые комплексы вольфрама в индивидуальном состоянии, в дальнейших исследованиях для синтеза целевых соединений был использован другой метод - реакция стехиометрического метатезиса алкилиденовых производных R-C(H)=W(NAr)(OR')₂ (R = Bu^t, CMe₂Ph) с гетероэлементсодержащими винильными реагентами.

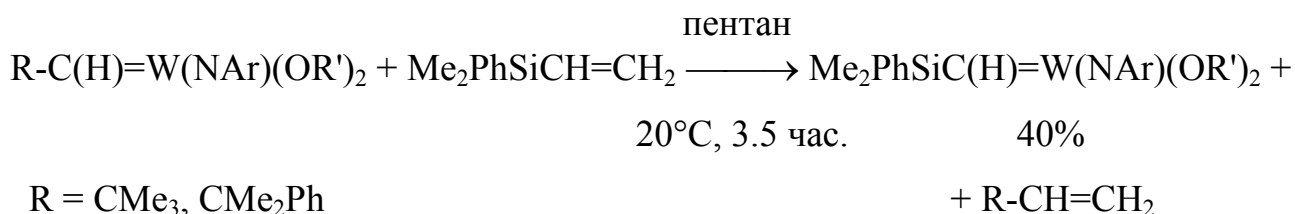
Установлено, что взаимодействие Bu^t-C(H)=W(ArN)(OR')₂ с триэтилвинилсиланом приводит к образованию нового кремнийсодержащего карбенового комплекса вольфрама Et₃Si-C(H)=W(NAr)(OR')₂:



Время реакции контролировалось методом ¹H ЯМР- спектроскопии, по уменьшению сигнала карбенового протона в алкилиденовом комплексе (8.41 м.д.) и увеличению сигнала карбенового протона в образующемся соединении (9.30 м.д.). Было установлено, что реакция завершается через 5 часов образованием кремнийсодержащего комплекса с практически количественным выходом, но в кристаллическом состоянии выделить его удалось лишь с небольшим выходом (25%) ввиду высокой растворимости в обычных органических растворителях. Комплекс Et₃Si-C(H)=W(NAr)(OR')₂ представляет

собой неустойчивое на воздухе кристаллическое вещество желто-коричневого цвета.

Реакция алкилиденных соединений с $\text{Me}_2\text{PhSiCH}=\text{CH}_2$ привела к образованию карбенового комплекса с Me_2PhSi - заместителем у карбенового углерода:



$\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{Ph}$

Новый карбеновый комплекс $\text{Me}_2\text{PhSi-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$ удалось выделить с выходом 40 % в виде неустойчивых на воздухе светло-желто-зеленых кристаллов.

Неожиданно оказалось, что реакция трифенилвинилсилана с $\text{Bu}^t\text{-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$ протекает очень медленно. В течение месяца комплекс $\text{Ph}_3\text{Si-C(H)=W(ArN)(OR')}_2$ образуется с выходом не более 5%. Соединение идентифицировано в растворе методом ЯМР- спектроскопии.

Строение комплексов $\text{Et}_3\text{Si-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$ и $\text{Me}_2\text{PhSi-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$ установлено методом РСА (рис. 1 и 2).

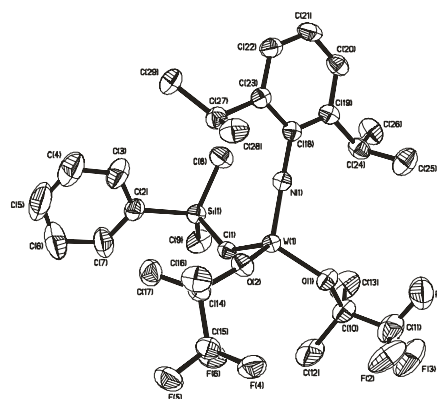
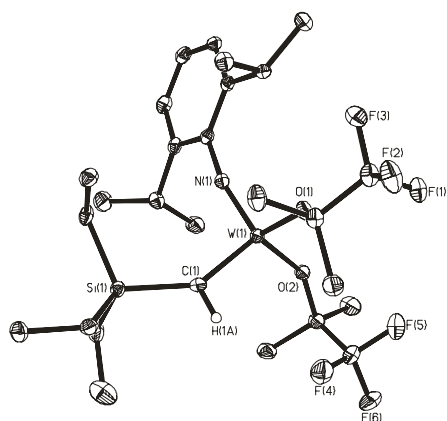
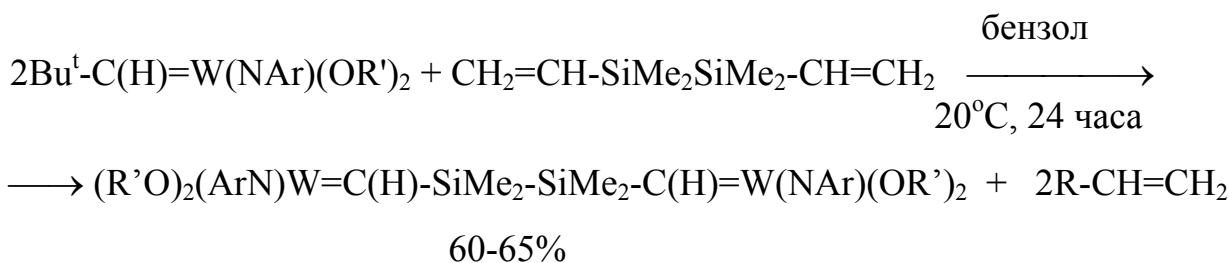
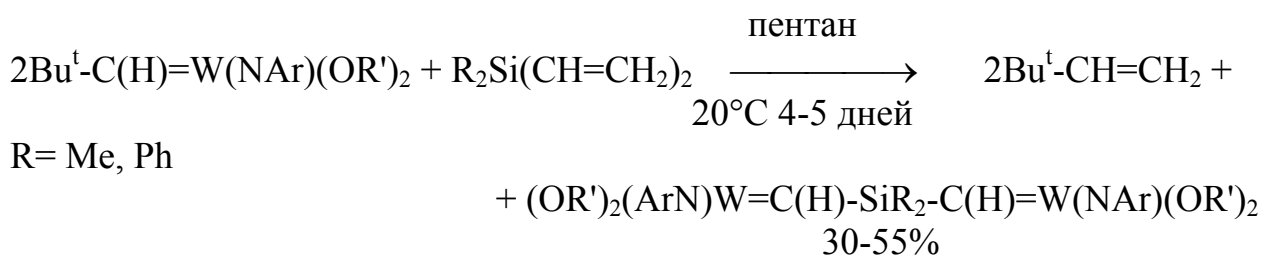


Рис. 1. Строение $\text{Et}_3\text{Si-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$ Рис. 2. Строение $\text{Me}_2\text{PhSi-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$

Атомы вольфрама в соединениях имеют искаженное тетраэдрическое окружение. Расстояния $\text{W}=\text{C}$ в обоих комплексах одинаковые - $1.888(3) \text{ \AA}$,

расстоянии W=N имеют значения 1.736(2) Å и 1.731(3) Å. Валентные углы W-C-Si (140.50(16)°, 138.87(18)°) различаются незначительно.

При взаимодействии алкилиденового соединения $\text{Bu}^t\text{-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$ с дивинильными кремнийорганическими реагентами $\text{Me}_2\text{Si(CH=CH}_2)_2$, $\text{Ph}_2\text{Si(CH=CH}_2)_2$ и $\text{CH}_2=\text{CH-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-CH=CH}_2$ происходит образование биметаллических комплексов:



Биметаллические карбеновые комплексы выделяются из растворов в виде неустойчивых на воздухе кристаллических веществ светло-желтого и желто-зеленого цвета.

Металлкарбеновые фрагменты в биметаллических комплексах, как и в монометаллических производных, имеют искаженное тетраэдрическое строение (рис. 3-5).

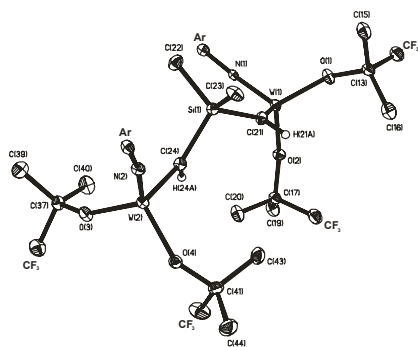


Рис. 3. Строение $[\text{W}]=\text{C(H)-SiMe}_2\text{-C(H)=[W]}$

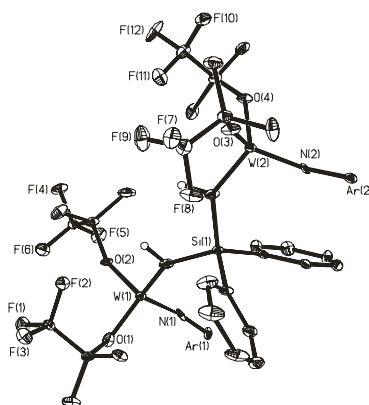


Рис. 4. Строение $[\text{W}]=\text{C(H)-SiPh}_2\text{-C(H)=[W]}$

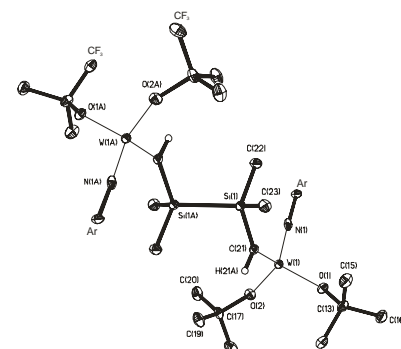


Рис. 5. Строение $\{[\text{W}]=\text{C(H)-SiMe}_2\text{-}\}_2$

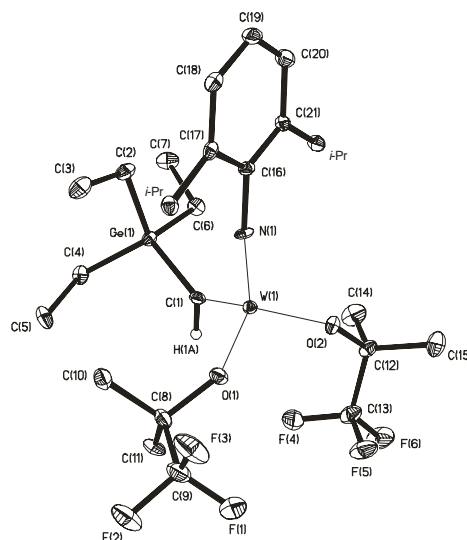
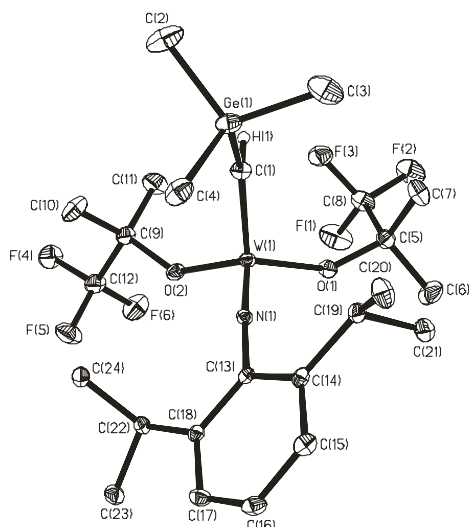
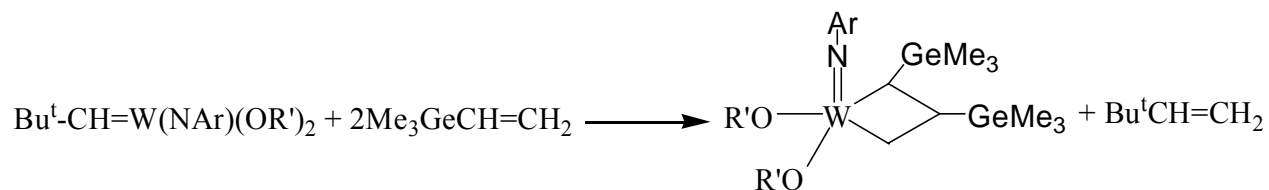


Рис. 6. Строение $\text{Me}_3\text{Ge-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$ Рис. 7. Строение $\text{Et}_3\text{Ge-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$

Расстояния W=C (1.882(3) Å, 1.892(3) Å), W=N (1.739(3) Å, 1.714(2) Å) незначительно отличаются от соответствующих значений в кремнийсодержащих комплексах. Валентные углы W-C-Ge (137.66(19)°, 139.55(19)°) также близки по значениям к углам W-C-Si в кремнийсодержащих соединениях.

Следует отметить, что при разработке методов синтеза германийсодержащих карбеновых комплексов, нами было установлено, что состав продуктов реакции $\text{Bu}^t\text{-C(H)=W(ArN)(OR')}_2$ с $\text{Me}_3\text{GeCH=CH}_2$ существенно зависит от соотношения исходных реагентов. Взаимодействие алкилиденового соединения с двумя эквивалентами триметилвинилгермана дает не карбеновый комплекс, а устойчивое вольфрамциклобутановое производное:



Координационное окружение атома вольфрама в соединении представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (рис. 8).

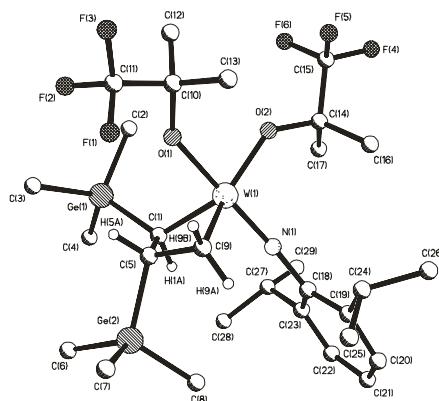
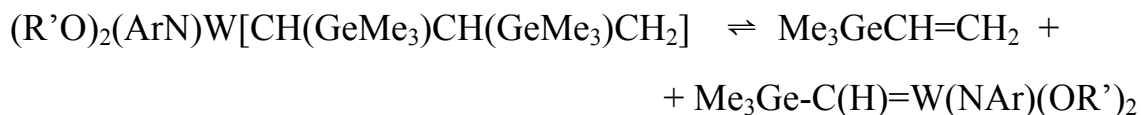


Рис. 8. Структура $(R'O)_2(ArN)W[CH(GeMe_3)CH(GeMe_3)CH_2]$

В растворе C_6D_6 при комнатной температуре вольфрамциклобутановое производное $(R'O)_2(ArN)W[CH(GeMe_3)CH(GeMe_3)CH_2]$ диссоциирует на германийсодержащий карбеновый комплекс и триметилвинилгерман:



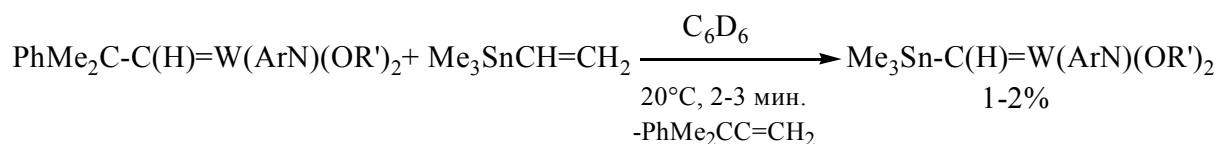
Все три соединения в равновесной смеси находятся приблизительно в равных количествах.

Дальнейшее изучение реакций германийорганических винильных реагентов с алкилиденными соединениями вольфрама показало, что взаимодействие $Bu^t-C(H)=W(NAr)(OR')_2$ с $Ph_3GeCH=CH_2$, а также с дивинильными соединениями $R_2Ge(CH=CH_2)_2$ ($R = Me, Et, Ph$) протекает очень медленно. Выход германийсодержащих карбеновых комплексов не превышает 5%. Соединения не выделялись в индивидуальном состоянии, но были идентифицированы в растворе методом ЯМР-спектроскопии.

3. Реакции алкилиденных соединений вольфрама с оловоорганическими винильными реагентами

Установлено, что реакции алкилиденных комплексов $R-C(H)=W(NAr)(OR')_2$ ($R = Bu^t, CMe_2Ph$) с оловоорганическими винильными реагентами $R_3SnCH=CH_2$ ($R = Me, Et, Ph$) в отличие от реакций с винильными производными кремния и германия протекают при комнатной температуре практически со скоростью смешения реагентов и дают сложную смесь

продуктов, которые идентифицировать не удалось. В ЯМР- спектре реакционной смеси, образующейся при взаимодействии алкилиденового комплекса с триметилвинилстаннаном, наблюдается слабый сигнал с химическим сдвигом 10.40 м.д., который предположительно можно отнести к оловосодержащему карбеновому комплексу:



Соединение $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}(\text{H})=\text{W}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$ нестабильно, о чем свидетельствует исчезновение сигнала карбенового протона (10.40 м.д.) при комнатной температуре в течение одного часа. Можно предположить, что в реакциях с $\text{Et}_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$ и $\text{Ph}_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$ также происходит образование оловосодержащих карбеновых комплексов, но эти продукты, очевидно, еще более неустойчивы и распадаются в процессе синтеза.

4. Гомометатезис гекс-1-ена с участием вольфрамовых катализаторов

На заключительном этапе работы были исследованы каталитические свойства синтезированных карбеновых комплексов вольфрама, а также ряда известных катализаторов в двух тестовых реакциях. Первая - гомометатезиса гекс-1-ена проводилась в отсутствие растворителя, при соотношении катализатор:субстрат = 1:300.



Кинетические исследования (рис. 9, табл. 1) показали, что константы скоростей реакции для различных катализаторов заметно различаются.

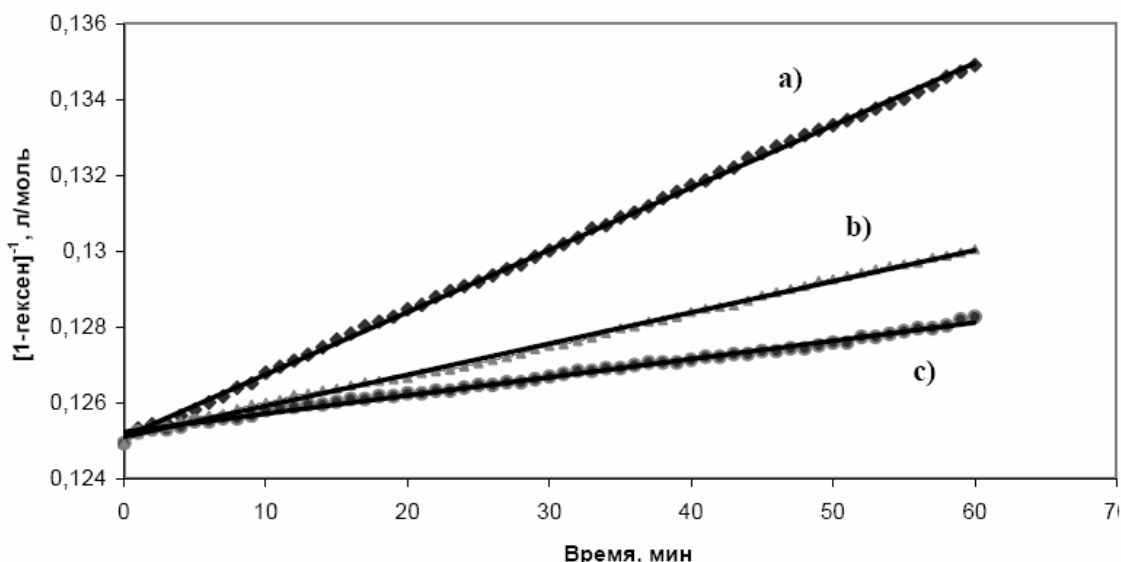


Рис. 9. Кинетические кривые гомометатезиса гекс-1-ена в присутствии вольфрамовых катализаторов: а) - $\text{Bu}^t\text{-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$
 б) - $\text{Et}_3\text{Si-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$
 в) - $\text{Me}_3\text{Si-C(H)=W(NAr)(OR')}_2$

Табл. 1. Кинетические данные гомометатезиса гекс-1-ена с использованием вольфрамовых катализаторов*

катализатор	T (°C)	Конверсия (%)	$K \times 10^6$ (л/моль×с)
$[\text{W}]=\text{C(H)-Bu}^t$ а)	19	8.2	2.8 ± 0.2
$[\text{W}]=\text{C(H)-CMe}_2\text{Ph}$ а)	19	7.3	2.6 ± 0.2
$[\text{W}]=\text{C(H)-SiMe}_3$ а)	20	2.8	0.8 ± 0.1
$[\text{W}]=\text{C(H)-SiMe}_2\text{Ph}$	19	2.6	0.7 ± 0.1
$[\text{W}]=\text{C(H)-SiEt}_3$	24	3.6	1.4 ± 0.2
$[\text{W}]=\text{C(H)-Me}_2\text{Si-C(H)=[W]}$	21	6.1	2.2 ± 0.1
$[\text{W}]=\text{C(H)-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-C(H)=[W]}$	21	9.4	3.4 ± 0.2
$[\text{W}]=\text{C(H)-GeMe}_3$	19	2.5	0.8 ± 0.2
$[\text{W}]=\text{C(H)-GeEt}_3$	21	3.3	1.4 ± 0.2

* [кат.] : [1-гексен] = 1 : 300, без растворителя, время – 60 мин.;

$[\text{W}] = \text{W(NAr)(OR')}_2$

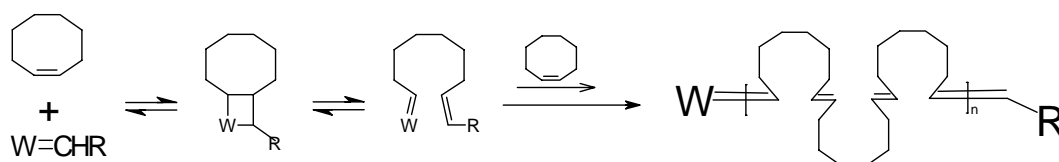
а) Известные соединения (Schrock et al., J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 1423.)

Поскольку катализаторы отличаются друг от друга только строением карбенового фрагмента, можно сделать заключение, что активность

катализатора в данном случае определяется природой карбенового фрагмента. Сравнение констант скоростей реакций показывает, что известные катализаторы с углеводородными карбеновыми фрагментами, приблизительно в 3 раза активнее по сравнению гетероэлементсодержащими аналогами. Биметаллические катализаторы приблизительно в 3 раза активнее, чем монометаллические. Существенного различия между кремний- и германийсодержащими комплексами не обнаружено. Комплексы с триэтилэтилсилильной и триэтилгермилльной группами у карбенового углерода в 2 раза активнее, чем карбеновые соединения, содержащие триметилсиллильный и триметилгермилльный заместители.

5. Метатезисная полимеризация циклооктена с участием вольфрамовых катализаторов

При изучении второй тестовой реакции - метатезисной полимеризации циклооктена, нами установлено, что синтезированные кремний- и германийсодержащие карбеновые комплексы инициируют полимеризацию циклооктена без растворителя при комнатной температуре.



Для сравнения каталитических свойств нами также была изучена полимеризация циклооктена с использованием известных вольфрамовых катализаторов $Bu^t-C(H)=W(NAr)(OR')_2$, $PhMe_2-C(H)=W(NAr)(OR')_2$, $Me_3Si-C(H)=W(NAr)(OR')_2$ ($Ar = 2,6-Pr^i_2C_6H_3$; $R' = CMe_2CF_3$). Полимеризация до образования твердого блока протекает в течение 10-30 минут. Для завершения реакции, реакционную массу выдерживали при комнатной температуре еще 1 час, и после этого анализировали образующиеся полимерные продукты. Было найдено, что в результате полимеризации образуются высокомолекулярные

полиоктенамеры. Выход переосажденных полимеров составил 85-90%. Содержание *цис*- и *транс*- звеньев в полиоктенамерах (табл. 2) определялось, как описано в литературе, методом ^{13}C ЯМР- спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей сигналов углеродных атомов, образующих двойную связь в *цис*- (129.86 м.д.) и *транс*- (130.33 м.д.) звеньях, а также углеродных атомов в α -метиленовых групп при *цис*- (27.22 м.д.) и *транс*- (32.62 м.д.) звеньях.

Как видно из табл. 2, при использовании комплексов с углеводородными карбеновыми фрагментами образуются полимеры с основным содержанием *транс*- звеньев. Напротив, монометаллические кремний- и германийсодержащие катализаторы в основном дают полимеры с повышенным содержанием *цис*- звеньев. Биметаллические кремнийсодержащие инициаторы приводят к образованию полимеров с преимущественным содержанием *транс*- звеньев.

Табл. 2. Характеристики полиоктенамеров, полученных с использованием вольфрамовых инициаторов *

Инициатор	транс : цис %	M_w	M_n	M_w/M_n
$[\text{W}]=\text{C}(\text{H})-\text{Bu}^t$ a)	91:9	105500	64700	1.63
$[\text{W}]=\text{C}(\text{H})-\text{CMe}_2\text{Ph}$ a)	83:17	554700	291800	1.90
$[\text{W}]=\text{C}(\text{H})-\text{SiMe}_3$ a)	13:87	528300	238200	2.22
$[\text{W}]=\text{C}(\text{H})-\text{SiMe}_2\text{Ph}$	14:86	532800	283700	1.88
$[\text{W}]=\text{C}(\text{H})-\text{SiEt}_3$	55:45	1437900	515500	2.79
$[\text{W}]=\text{C}(\text{H})-\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}=[\text{W}]$	82:18	1544700	971700	1.59
$[\text{W}]=\text{C}(\text{H})-\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{C}(\text{H})=[\text{W}]$	80:20	1343300	726000	1.80
$[\text{W}]=\text{C}(\text{H})-\text{GeMe}_3$	31:69	750900	331800	2.26
$[\text{W}]=\text{C}(\text{H})-\text{GeEt}_3$	31:69	694500	353600	1.96

* Полимеризация в массе, соотношение мономер : инициатор = 100 : 1;



a) Известные соединения (Schrock et al., J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 1423.)

Одно из возможных объяснений различной стереорегулярности образующихся полиоктенамеров состоит в том, что на стадиях роста концевая группа образующейся макромолекулы, по-видимому, располагается в пространстве достаточно близко к каталитическому центру и координирует на центральный атом металла и, в зависимости от строения, определяет наиболее выгодную координацию очередной молекулы мономера, что, в конечном итоге, приводит к преимущественному образованию *транс*- или *цис*- звена в растущей макромолекуле.

Выводы

1. Синтезированы новые моно- и биметаллические карбеновые комплексы вольфрама с кремний- и германийсодержащими карбеновыми фрагментами. Строение соединений установлено методом РСА.
2. В качестве исходных реагентов для получения карбеновых комплексов синтезированы и структурно охарактеризованы новые кремний- германий- и оловосодержащие имидоалкильные производные вольфрама. Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что их реакции с хлороводородом приводят к образованию гетероэлементсодержащих карбеновых комплексов с низкими выходами.
3. Установлено, что устойчивость гетероэлементсодержащих карбеновых комплексов вольфрама понижается при переходе от кремний- к германий- и оловосодержащим производным. Последние разлагаются в процессе синтеза, поэтому они идентифицированы только в растворе методом ЯМР-спектроскопии.
4. Найдено, что синтезированные кремний и германийсодержащие карбеновые комплексы катализируют гомометатезис гекс-1-ена. Монометаллические кремний и германийсодержащие карбеновые комплексы в три - четыре раза менее активны, чем катализаторы с углеводородными карбеновыми фрагментами. Каталитическая активность биметаллических карбеновых комплексов сопоставима с известными вольфрамовыми катализаторами.

5. Показано что полученные гетероэлементсодержащие карбеновые комплексы являются активными инициаторами метатезисной полимеризации циклооктена. Полимеризация в массе при комнатной температуре приводит к образованию высокомолекулярных полиоктенамеров с высокими выходами. При использовании монометаллических кремний- и германийсодержащих вольфрамовых инициаторов образуются полимеры с преимущественным содержанием *цис*- звеньев, тогда как известные комплексы с углеводородными карбеновыми фрагментами приводят к образованию полимеров с преимущественным содержанием *транс*- звеньев. В случае биметаллических инициаторов образующиеся полиоктенамеры содержат преимущественно *транс*- звенья.

Список публикаций по тематике работы

1. L. N. Bochkarev, Yu. E. Begantsova, V. I. Scherbakov, I. P. Malysheva, G.V. Basova, N. E. Stolyarova, I. K. Grigorieva, A. L. Bochkarev, Yu. P. Barinova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurckii, G. A. Abakumov. Synthesis and some properties of 14 group element-containing alkylidene complexes of molybdenum and tungsten. // J. Organomet. Chem.- 2005.- V. 690.- P. 5720-5727.
2. L. N. Bochkarev, V. I. Scherbakov, I. P. Malysheva, G. V. Basova, N. E. Stolyarova, I. K. Grigorieva, A. L. Bochkarev, G. K. Fukin, Yu. A. Kurckii, G. A. Abakumov. Synthesis and structures of silicon-, germanium- and tin containing tungsten imido alkyl complexes $(ArN)_2W(CH_2EMe)_2$ (E = Si, Ge, Sn) // J. Organomet. Chem.- 2006.- V. 691.- P. 983-986.
3. L. N. Bochkarev, Yu. E. Begantsova, A. L. Bochkarev, I. P. Malysheva, G. V. Basova, N. E. Stolyarova, I. K. Grigorieva, E. O. Platonova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurckii, G. A. Abakumov. Synthesis, structures and catalytic properties of germanium-containing tungsten alkylidene complex $Me_3Ge-CH=W(NAr)(OR)_2$ and metallacycle $[CH(GeMe_3)CH(GeMe_3)CH_2]W$ // J. Organomet. Chem.- 2006.- V. 691.- P. 5240-5245.

4. А. Л. Бочкарев, Ю. Е. Беганцова, Е. О. Платонова, Г. В. Басова, И. К. Григорьева, Н. Е. Столярова, И. П. Малышева, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов, Ю. А. Курский, Л. Н. Бочкарев, Г. А. Абакумов. Влияние природы карбеновых фрагментов в комплексах вольфрама $\text{PhMe}_2\text{E}-\text{CH}=\text{W}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$ (E = C, Si) на их каталитические свойства в некоторых реакциях метатезиса олефинов // Изв. АН, Сер. хим.- 2008.- № 9.- С. 1840-1845.
5. Л. Н. Бочкарев, А. В. Сафронова, В. И. Щербаков, Н. Е. Столярова, И. К. Григорьева, И. П. Малышева, Г. В. Басова, А. Л. Бочкарев, Г. К. Фукин, Ю. А. Курский, С. Я. Хоршев, Г. А. Абакумов. Синтез, строение и некоторые свойства кремний-, германий- и оловосодержащих карбеновых комплексов вольфрама // IV Всероссийская конференция по химии кластеров "Полиядерные системы и активация малых молекул": Тез. докладов, Иваново.- 2004.- С. 69-70.
6. А. Л. Бочкарев, Л. Н. Бочкарев, И. П. Малышева, Г. В. Басова. Синтез кремний-, германий- и оловосодержащих алкилимидных комплексов вольфрама $(\text{ArN})_2\text{W}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)_2$ и их реакции с хлороводородом и трифторметансульфоновой кислотой // X Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докладов, Н. Новгород.- 2005.- С. 171.
7. A. L. Bochkarev, V. I. Scherbakov, I. P. Malysheva, G.V. Basova, N. E. Stolyarova, I. K. Grigorieva, L.N. Bochkarev, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurckii, G. A. Abakumov. Synthesis and structure of silicon-, germanium- and tin containing imido alkyl and carbene complexes of tungsten // Abstr. Of the International Conference "From molecules towards materials", N. Novgorod.- 2005.- P. O10.
8. А. Л. Бочкарев, Ю. Е. Беганцова, Е. О. Платонова, Л. Н. Бочкарев. Синтез, строение и каталитические свойства полиядерных карбеновых комплексов вольфрама и вольфрамсодержащего металлоцикла // XI Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докладов, Н. Новгород.- 2006.- С. 125.
9. A. L. Bochkarev, G. V. Basova, I. P. Malysheva, L. N. Bochkarev, N. E. Stolyarova, Yu. A. Kurskii, G. K. Fukin, E. V. Baranov, G. A. Abakumov. Polynuclear tungsten carbene complexes and metallacycles. Synthesis and structure. // Abstr. Of the Vth

Conference on Cluster's Chemistry and Polynuclear Compounds "Clusters – 2006", Astrakhan.- 2006.- P. P13.

10. А. Л. Бочкарев, Е. О. Платонова, Ю. Е. Платонова, Л. Н. Бочкарев. Кремний- и германийсодержащие карбеновые комплексы вольфрама. Синтез, каталитические свойства // XII Нижегородская сессия молодых ученых: Тез. докладов, Н. Новгород.- 2007.- С. 142-143.

11. Л. Н. Бочкарев, Ю. Е. Беганцова, А. Л. Бочкарев, Г. В. Басова, И. К. Григорьева, Н. Е. Столярова, И. П. Малышева, Г. А. Абакумов. Карбеновые комплексы молибдена и вольфрама с имидными, алкоголятными и β -дикетонатными лигандами // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докладов, Одесса.- 2007.- С. 84.

12. A. L. Bochkaev, Yu. E. Begantsova, E. O. Platonova, G. V. Basova, I. K. Grigoireva, N. E. Stolyarova, I. P. Malysheva, G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. Yu. Dolgonosova, L. N. Bochkaev, G. A. Abakumov. Influence of the nature of the carbene fragments in the tungsten complexes $\text{PhMe}_2\text{E}-\text{CH}=\text{W}(\text{NAr})(\text{OR}')_2$ and $\text{Me}_3\text{ECH}=\text{W}(\text{Ar})(\text{OR}')_2$ (E = C, Si) on their catalytic properties in some olefin metathesis reactions // Abstr of the International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, N. Novgorod.- 2008.- P. P12.