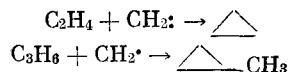


Академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК, К. Л. МАКОВЕЦКИЙ, Е. И. ТИНЯКОВА

О МЕХАНИЗМЕ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

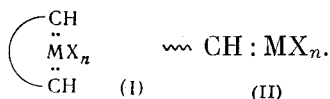
Многочисленными исследованиями последних лет показано, что под влиянием каталитических систем, содержащих комплексные соединения вольфрама, молибдена и некоторых других металлов, эффективно протекает процесс полимеризации различных циклоолефинов с количественным сохранением двойных связей (¹⁻⁴). В тех случаях, когда мономером является несколько напряженный циклоолефин, например норборнен или циклопентен, процесс полимеризации протекает с большей скоростью, чем в случае ненапряженных циклоолефинов, что иллюстрирует роль теплового эффекта реакции в кинетике процесса. Имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что уже при малой глубине превращения циклоолефинов образуются в основном высокомолекулярные полимеры, содержащие в цепи сотни и тысячи мономерных звеньев (⁵). Отсюда следует, что реакция протекает по цепному механизму и, следовательно, должна характеризоваться тремя основными стадиями: иницированием, ростом и обрывом (передачей) цепи. Сказанное, по-видимому, относится и к реакциям диспропорционирования олефинов, которые протекают с очень большой скоростью под влиянием тех же каталитических систем. Рассматриваемые реакции, протекающие в случае линейных олефинов и ненапряженных циклоолефинов без тепловых эффектов, совершенно специфичны, так как все известные до настоящего времени активные центры, осуществляющие обычные процессы полимеризации с раскрытием кратных связей (свободные радикалы, ионы, металлоорганические соединения различных типов) не эффективны в реакциях подобного типа. По существу, в данном случае мы, по-видимому, встречаемся с новым типом активных центров, природа которых остается пока неясной. В настоящей статье рассматривается механизм полимеризации циклоолефинов, исходя из представлений о карбеновой или π -аллильной природе активного центра.

В работе (⁶) было показано, что под влиянием катализатора, состоящего из гексакarbонила молибдена, нанесенного на Al_2O_3 , при 138° этилен частично конвертируется в пропилен, бутены, циклопропан и метилциклопропан. Общий выход циклопропановых производных составляет 20%. Образование подобных соединений можно рассматривать как указание на участие карбенов в качестве промежуточных продуктов реакции:

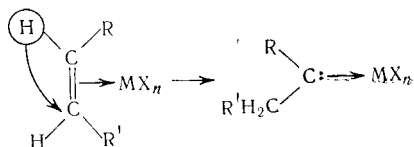


Комплексы карбенов с карбонильными и другими производными ряда переходных металлов (Mo, W, Cr и др.), часто сравнительно устойчивые соединения, были идентифицированы (^{7, 8}). Все более или менее стабильные комплексы карбенов содержат один или два гетероатома (O, N, S), непосредственно связанных с карбеном. Применительно к рассматриваемым в данной статье реакциям образование карбенового активного центра является энергетически наиболее трудной стадией и, по-видимому,

в состоянии координации олефинов с некоторыми переходными металлами реализуются какие-то факторы, облегчающие этот процесс.

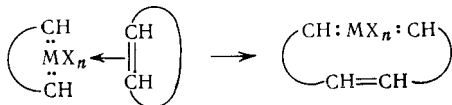


Один из возможных путей образования комплекса II может быть представлен следующей схемой:

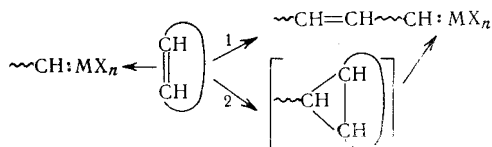


Подобная схема образования карбеновых комплексов платины предложена в работе (9).

Если активный центр представляет собой дикарбеновый комплекс I, то реакция роста цепи должна приводить к получению циклических полимерных молекул:

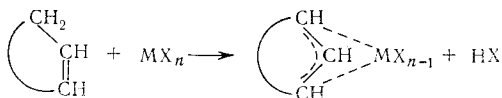


В случае монокарбенового комплекса II рост цепи приводит к полимерам линейной структуры:



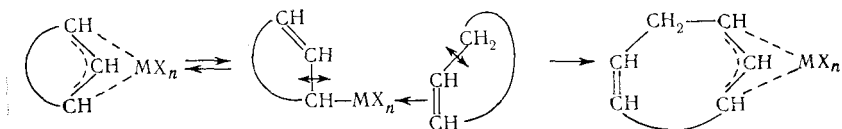
Направление 2 предусматривает возможность протекания реакции через стадию неустойчивого промежуточного продукта — производного циклопропана. Независимо от природы активного центра (комплексы типа I или II), карбеновый механизм раскрытия циклоолефинов исходит из того, что процесс протекает по двойным связям и что он является частным случаем реакции перераспределения двойных связей в олефинах под влиянием тех же каталитических систем.

Необходимость рассмотрения возможной роли π-аллильных комплексов в процессе раскрытия циклоолефинов вытекает из того, что подобные комплексы легко могут возникать в ходе взаимодействия галогенидов переходных металлов с циклоолефинами:



(выделяющийся HX связывается алюминийорганическим компонентом или двойными связями). В работе (10) было показано, что π-аллильные комплексы вольфрама и молибдена в комбинации с кислотами Льюиса являются катализаторами раскрытия циклоолефинов. Пока не представляется ясным, сохраняются ли π-аллильные группы в активном центре, ведущем процесс.

Возможную схему раскрытия циклоолефинов под влиянием π -аллильных комплексов можно представить следующим образом:



В каталитическом комплексе, содержащем π -аллильное соединение переходного металла и циклоолефин, происходит одновременный разрыв связей, отмеченных стрелкой ($\leftrightarrow$), с регенерацией π -аллильного активного центра. Приведенная схема предусматривает раскрытие циклоолефина не по двойной связи, а, в согласии с представлениями Натта и сотрудников⁽²⁾, по связи C—C, смежной с двойной. π -Аллильный механизм представляется более простым в стадии образования активного центра, но весьма сложным в стадии роста цепи, связанной с одновременным разрывом двух C—C в каждом акте роста цепи. Это кажется маловероятным также в связи с тем, что именно стадия роста цепи протекает с очень большой скоростью. Следует также отметить, что исследованиями последних лет убедительно показано, что разрыв кольца циклоолефина осуществляется непосредственно по двойной связи^(11, 12).

В недавно опубликованной работе⁽¹³⁾ для объяснения механизма раскрытия циклоолефинов предложена схема, согласно которой активный центр представляет собой комплекс типа $-\text{CH}=\text{W}$, а рост цепи происходит в результате реакций перераспределения двойных связей $-\text{CH}=\text{W}$ и циклоолефина. Подобная схема также находится в согласии с представлениями о цепной природе процесса.

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

Поступило
24 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Dall'Asta, G. Mazzanti et al., *Makromolec. Chem.*, **56**, 224 (1962).
- ² G. Natta, G. Dall'Asta et al., *Makromol. Chem.*, **91**, 87 (1966). ³ N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, 2209 (1967). ⁴ P. R. Marshall, B. J. Ridgewell, *Europ. Polym. J.*, **5**, 29 (1969). ⁵ P. Günther, F. Haas et al., *Angew. Makromol. Chem.*, **14**, 87 (1970). ⁶ R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **3**, 170 (1964). ⁷ E. O. Fischer, A. Maasbol, *Angew. Chem.*, **76**, 645 (1964). ⁸ E. O. Fischer, R. Aumann, *Chem. Ber.*, **102**, 1495 (1969). ⁹ M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Chem. Commun.*, № 12, 763 (1970). ¹⁰ В. А. Кормер, Т. Л. Юфа и др., *ДАН*, **185**, 873 (1969). ¹¹ G. Dall'Asta, G. Motroni, *Europ. Polym. J.*, **7**, 707 (1971). ¹² Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тянькова, *Высокомол. соед.*, **A13**, 1287 (1971). ¹³ J. L. Herisson, J. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141**, 161 (1971).