

УДК 547.313:541.124

ХИМИЯАкадемик Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Т. Г. ГОЛЕНКО, К. Л. МАКОВЕЦКИЙ,  
Н. А. ОРЕШКИН, Е. И. ТИНЯКОВА**КОМПЛЕКСЫ КАРБЕНОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ  
МЕТАЛЛАМИ — АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ЦЕПНОГО ПРОЦЕССА  
РАСКРЫТИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ**

В нашей предыдущей работе (<sup>1</sup>) были высказаны соображения о цепной природе реакций раскрытия циклоолефинов и метатезиса линейных олефинов и о возможной роли карбеновых комплексов переходных металлов (W, Mo, Re) как новых типов активных центров, ведущих цепной процесс перераспределения двойных связей.

В настоящей работе мы приводим экспериментальные данные, которые могут рассматриваться как прямое доказательство возможности инициирования цепного раскрытия циклоолефинов с помощью карбеновых комплексов. Хорошо известно, что распад алифатических диазосоединений под влиянием соединений меди и некоторых других металлов протекает через стадию карбенов, реагирующих далее с олефинами с образованием циклопропановых и других производных. Нами показано, что при разложении фенилдиазометана (ФДАМ) под влиянием хлоридов вольфрама и молибдена в присутствии циклоолефинов инициируется цепной процесс полимеризации с образованием уже при малой глубине конверсии полимеров очень высокого молекулярного веса (характеристические вязкости 4–9).

ФДАМ был синтезирован через *n*-толуолсульфо-*N*-бензил-*N*-нитрозоамид по методу, описанному в работе (<sup>2</sup>). Полученный в виде эфирного раствора ФДАМ после замены эфира на толуол был перегнан в вакууме ( $10^{-2}$  мм рт. ст.) при комнатной температуре. Для проведения опытов по инициированию полимеризации циклоолефинов использовали толуольный раствор перегнанного ФДАМ с концентрацией около 0,01 мол/л. Процесс полимеризации циклоолефинов (циклопентена и циклооктадиена-1,5) протекает практически мгновенно после введения нескольких капель раствора ФДАМ в раствор  $WCl_6$  в циклоолефине (табл. 1). Студнеобразное состояние продукта реакции обусловлено очень высоким молекулярным весом образующегося полимера.

Известно, что реакция диспропорционирования двойных связей протекает под влиянием систем, содержащих металлоорганические соедине-

Таблица 1

Полимеризация циклоолефинов под влиянием системы галогенид вольфрама — ФДАМ. Температура 20°, концентрация мономера в толуоле 50–85%

Циклоолефин (М)	Галогенид вольфра- ма	М/В (мол)	ФДАМ/В (мол)	Продол- жит. реакции	Выход полимера, %	Содерж. дис-звень- ев в поли- мере, %	( $\eta$ ) толуол 25°
Циклооктадиен	$WCl_6$	500	$10^{-2}$	1–3 мин.	5,9	92	4,2
Циклопентен	$WCl_6$	1000	$10^{-1}$	То же	18,2	75	9,0
»	$WCl_4$	100	$5 \cdot 10^{-3}$	» »	10,0	70	7,8
»	$WCl_6$	1000	—	48 час.	0	—	—
»	$WCl_4$	100	—	То же	0	—	—

ния, восстанавливающие  $W^{6+}$  до  $W^{5+}$  и  $W^{4+}$ , которым обычно и приписывается каталитическая активность. Учитывая, что распад ФДАМ также может сопровождаться образованием  $W^{4+}$ , например, по реакции:



мы изучили также эффективность системы  $WCl_4$  — ФДАМ. Восстановленные соединения, например  $WCl_4$ , как и исходный  $WCl_6$ , сами по себе были неактивны для полимеризации циклопентена и циклооктадиена.

Как видно из приведенных данных, в полимеризации участвуют очень малые количества активных центров. Получаемые высокомолекулярные полиалкенамеры полностью растворимы в толуоле и характеризуются практически количественной ненасыщенностью.

При разложении ФДАМ в отсутствие мономера наблюдается образование стильбена, по-видимому, по реакции:



Полученные результаты могут рассматриваться как прямое доказательство возможности инициирования цепного раскрытия циклоолефинов с помощью карбеновых комплексов.

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

Поступило  
23 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. П. Тинякова, ДАН, т. 202, 871 (1972).  
<sup>2</sup> C. G. Overberger, J. P. Anselme, J. Org. Chem., v. 28, 592 (1963).