

УДК 547.313:541.124

ХИМИЯ

Академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Т. Г. ГОЛЕНКО, К. Л. МАКОВЕЦКИЙ,
И. А. ОРЕШКИН, Е. И. ТИНЯКОВАКОМПЛЕКСЫ КАРБЕНОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ — АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ЦЕПНОГО ПРОЦЕССА
РАСКРЫТИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

В нашей предыдущей работе ⁽¹⁾ 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 ⁽²⁾. 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 (цикlopентена 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.

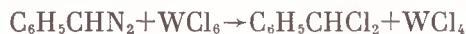
Известно, что реакция диспропорционирования двойных связей протекает под влиянием систем, содержащих металлоорганические соедине-

Таблица 1

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

Циклоолефин (M)	Галогенид вольфрама	M/W (мол)	ФДАМ/W (мол)	Продолжит. реакции	Выход полимера, %	Содерж. цис-звеньев в полими- мере, %	(η) толуол 25°
Циклооктадиен	WCl_6	500	10^{-2}	1—3 мин.	5,9	92	4,2
Цикlopентен	WCl_6	1000	10^{-1}	То же	18,2	75	9,0
"	WCl_6	100	$5 \cdot 10^{-3}$	"	10,0	70	7,8
"	WCl_6	1000	—	48 час.	0	—	—
"	WCl_6	100	—	То же	0	—	—

ния, восстанавливающие W^{6+} до W^{5+} и W^{4+} , которым обычно и приписывается катализическая 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 практической количественной непасынченностью.

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

- ¹ Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, ДАН, т. 202, 871 (1972).
² C. G. Overberger, J. P. Anselme, J. Org. Chem., v. 28, 592 (1963).