

Т. Г. ГОЛЕНКО, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК, К. Л. МАКОВЕЦКИЙ,
И. Я. ОСТРОВСКАЯ

**ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ
С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА СИСТЕМОЙ ГАЛОГЕНИД
ВОЛЬФРАМА — ЭТИЛДИАЗОАЦЕТАТ**

Ранее нами была отмечена возможная роль карбеновых комплексов некоторых переходных металлов как активных центров цепного процесса полимеризации циклоолефинов и метатезиса олефинов (1). Важнейшими экспериментальными доводами в пользу этих представлений являются образование циклопропана и метилциклопропана при метатезисе этилена над катализатором $Mo(CO)_6/Al_2O_3$ (2) и использование реакции распада фенилдиазометана под влиянием галогенидов вольфрама и молибдена для иницирования полимеризации циклоолефинов (3). Было высказано предположение, что распад диазосоединения в координационной сфере вольфрама сопровождается образованием карбенового комплекса металла ($C_6H_5CH:WX_n$), являющегося активным центром цепной реакции раскрытия циклоолефинов. Как установлено в настоящей работе, в иницировании этой реакции высокую эффективность проявляет карбалкоксихарбен, образующийся при каталитическом распаде диазоуксусного эфира в присутствии галогенидов вольфрама.

Нами показано, что при взаимодействии WCl_6 с этилдиазоацетатом (ЭДАА) сначала происходит восстановление вольфрама: при взаимодействии стехиометрических количеств реагентов атом W теряет два атома хлора. Далее распад диазосоединения протекает каталитически под влиянием восстановленных соединений вольфрама. Представляло интерес использовать в качестве компонента катализатора полимеризации растворимое в углеводородах соединение восстановленной формы вольфрама. Как известно из данных работы (4), полученных с помощью церийметрического титрования, WCl_6 восстанавливается избытком циклопентена за 20 мин. до соединения, в котором W имеет среднее окислительное состояние +4, 3. Увеличение продолжительности взаимодействия не приводит к

Таблица 1

Полимеризация циклоолефинов под влиянием системы галогенид вольфрама — ЭДАА. Температура 20°, концентрация мономера в смеси 40 об.%

Мономер (М)	Мол. отношение		Время полимеризации, мин.	Выход полимера, %	[η] толуп., 30°	Микроструктура полимера, %	
	М/W	ЭДАА/W				цис-	транс-
Циклооктадиен-1,5	1600	3	20	62	1.33	80	20
Циклопентен	1000	1	15	65	0.73	30	70
Циклопентен	2300	4	5	31	4.04	35	65
Циклопентен *	1000	0.3	10	77	0.39	33	67

* Проведено предварительное взаимодействие WCl_6 с избытком циклопентена.

более глубокому восстановлению. Близкие результаты были получены и в настоящей работе с использованием методики определения омыляемого хлора на разных стадиях взаимодействия WCl_6 с избытком циклопентена. Через 1 час реакции при 20° 1 г-атом W теряет 1,3–1,6 г-атомов первоначально связанного с ним хлора. Образующийся при этом взаимодействии продукт после удаления циклопентена и других летучих соединений полностью растворяется в ароматических растворителях.

В табл. 1 приведены данные о полимеризации циклооктадиена-1,5 и циклопентена под влиянием системы WCl_6 — ЭДАА, а также комбинации ЭДАА с восстановленной формой вольфрама, полученной по описанной выше методике. ЭДАА в виде 0,007 M раствора в толуоле вводился постепенно в смесь циклоолефина и толуольного раствора соединения вольфрама.

Полимеризация циклоолефинов протекала с высокими скоростями при комнатной температуре. Следует отметить, что система на основе восстановленной формы вольфрама обладает высокой эффективностью при более низком молярном отношении диазосоединения к вольфраму, чем система на основе WCl_6 . Образующиеся полимеры имели относительно высокую стереорегулярность (80% цис-звеньев в случае полиоктадиенамера и до 70% транс-звеньев в случае полипентенамера).

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

Поступило
24 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тунякова, ДАН, т. 202, 871 (1972).
² R. L. Banks, G. C. Bailey, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., v. 3, 170 (1964). ³ Б. А. Долгопоск, Т. Г. Голенко и др., ДАН, т. 216, 816 (1974). ⁴ A. J. Amass, Brit. Polymer J., v. 4, 327 (1972).