

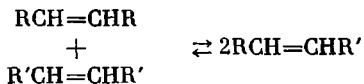
**II. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ
РАСКРЫТИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ И МЕТАТЕЗИСА ОЛЕФИНОВ**

**Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Коршак Ю. В.,
Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Яковлев В. А.**

Обобщаются итоги проведенных исследований по изучению механизма реакции раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов. На основе экспериментальных данных развивается представление о цепном механизме процесса, протекающего через стадии карбеновых комплексов переходных металлов. Рассматриваются отдельные стадии процесса (иницирование, рост и обрыв цепи). Рассматривается вопрос о влиянии реакционности карбеновых активных центров на кинетику реакции метатезиса.

Настоящая статья посвящена рассмотрению некоторых итогов проведенных исследований по изучению механизма нового типа реакций — метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов.

В начале 60-х годов было установлено, что в присутствии катализаторов, содержащих соединения вольфрама и молибдена, олефины претерпевают реакцию перераспределения двойных связей (метатезис) [1] в соответствии с уравнением



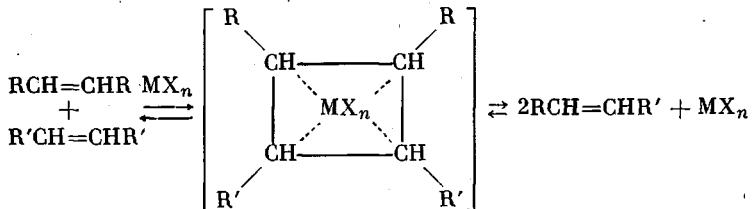
Под влиянием некоторых гомогенных катализаторов эта реакция, протекающая без тепловых эффектов практически мгновенно при обычных температурах, приводит к равновесному составу продуктов [2]. В связи с тем, что применяемые каталитические системы обычно содержат катионоактивные компоненты (алкилалюминийхлориды, WCl_6 и др.), наряду с указанной реакцией протекают реакции миграции двойных связей в олефинах, что приводит в конечном случае к сложной смеси продуктов равновесного состава. При изучении совместного метатезиса $\beta=\text{C}_4\text{H}_8$ и $\beta=\text{C}_4\text{D}_8$ было установлено, что единственным первичным продуктом реакции является $\text{CD}_3\text{CD}=\text{CHCH}_3$ [2]. Отсюда следует, что реакция метатезиса протекает путем полного разрыва двойной связи.

В работах Натта и других исследователей [3, 4] было показано, что различные циклоолефины под влиянием систем циглеровского типа, содержащих галогениды вольфрама или молибдена и алюминийорганические соединения, быстро полимеризуются с раскрытием цикла с сохранением всех двойных связей в цепи полимера. Хотя реакции метатезиса линейных олефинов и раскрытия циклоолефинов осуществлялись под влиянием однотипных катализаторов, исследования в этих направлениях первоначально развивались параллельно и независимо, с различными подходами к рассмотрению химизма процессов.

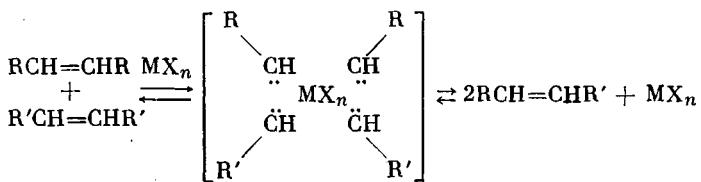
В 1969 году в работе [5] впервые было выдвинуто предположение о том, что реакция раскрытия циклоолефинов является частным случаем общей реакции метатезиса. Прямое экспериментальное подтверждение этих представлений было получено в работах Далл'Аста с сотр. [6].

Механизм реакции метатезиса олефинов впервые был рассмотрен в работе [7]. Согласно выдвинутым представлениям, при координации двух молекул олефина на вольфраме в переходном состоянии образуется квазициклобутановый цикл, распадающийся далее с образованием про-

дуктов диспропорционирования

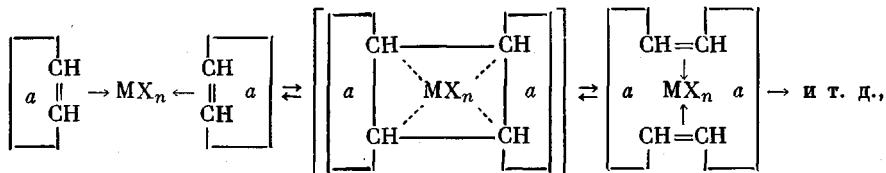


В сущности, подобный же механизм представлен в работе [8] в виде четырехцентрового комплекса, содержащего четыре алкилиденовые группы



Образование подобных структур, связанное с одновременным разрывом двух двойных связей и возникновением четырех весьма богатых энергией частиц, представляется просто невероятным.

В работе [5] представления о квазициклобутановом переходном состоянии были распространены и на реакцию раскрытия циклоолефинов



где a — фрагмент молекулы циклоолефина (циклодиена).

Высказанные соображения о механизме реакций исходят из того, что последние протекают в состоянии координации двух молекул олефина или циклоолефина по ступенчатому типу, приводящему в первом случае к продуктам перераспределения, а во втором — к димерам, тримерам и т. д., причем каждый акт сопровождается образованием устойчивых продуктов и регенерацией соединения переходного металла. Исходя из этих представлений, следовало ожидать, что при малой глубине конверсии циклоолефинов система в основном должна состоять из исходного мономера и первичных олигомерных продуктов его превращения — димеров, тримеров и т. д. Однако проведенные исследования на примерах различных циклоолефинов показали [9, 10], что уже в самом начале процесса (при глубине полимеризации 5–10%) образуются полимеры очень высокой молекулярной массы (табл. 1).

Количество образующихся олигомерных продуктов невелико, и, как будет показано ниже, их образование связано не с процессом полимеризации, а с циклодеструкцией полимеров. Образование высокомолекулярных продуктов в начальной стадии полимеризации является указанием на цепной механизм процесса и на образование в системе каких-то весьма реакционных активных центров, ведущих цепной процесс [9, 10]. Рассмотрим отдельные стадии этого процесса.

Инициирование. Как и в других цепных процессах, лимитирующей стадией в рассматриваемом случае является образование начального активного центра.

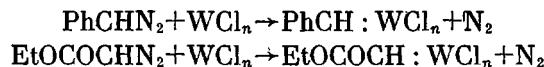
Таблица 1
Характеристические вязкости полимеров из циклоолефинов

Циклоолеин	Катализитическая система	Глубина конверсии, %	$[\eta]$, д.л./г	Литература
Норборнен	$\text{AlBr}_3\text{-WCl}_6$ — тиофен	13	5,5	[9]
	$(\text{Iso-Bu})_3\text{Al-WCl}_6$	11	2,4	[9]
	$(\text{Iso-Bu})_2\text{AlCl-WCl}_6$	9	1,8	[9]
Циклопентен	$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{-WCl}_6$	7,5	6,0	[42]
	$\text{PhCHN}_2\text{-WCl}_4$	10	7,8	[42]
	$\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3\text{-WCl}_6$	15	5,0	[42]
Циклооктадиен	$\text{AlBr}_3\text{-WCl}_6$ — тиофен	12	2,3	[9]
	$(\text{Iso-Bu})_3\text{Al-WCl}_6$	11	1,5	[9]
	$(\text{Iso-Bu})_2\text{AlCl-WCl}_6$	12	0,9	[9]
Циклооктен	$\text{PhCHN}_2\text{-WCl}_6$	6	4,2	[42]
	$(\text{Iso-Bu})_2\text{AlCl-WCl}_6$	10	0,8	[9]
Циклододекен	$(\text{Iso-Bu})_2\text{AlCl-WCl}_6$	5	0,7	[9]

В работе Шовэна и др. [11] концепция квазициклобутанового промежуточного комплекса была подвергнута критике и высказаны соображения о возможности протекания реакций метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов с участием в качестве активных центров металлоорганических соединений вольфрама с двойной связью вольфрам — углерод. В работе [9] впервые было выдвинуто предположение о карбеновой природе активных центров в реакциях метатезиса.

В одной из первых работ по метатезису [1] отмечалось, что при выдерживании этилена над катализатором $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 138° и 35 ат наблюдается превращение 2,7% этилена в другие продукты, среди которых ~20% составляют циклопропан и метилциклопропан. Этот факт был использован в работе [9] в качестве довода в пользу карбеновой природы активных центров, учитывая, что образование циклопропана и его производных является характерной реакцией для свободных карбенов. Установление возможности инициирования полимеризации циклоолефинов продуктами распада диазосоединений под влиянием галогенидов вольфрама явилось первым прямым экспериментальным доводом в пользу участия карбеновых комплексов в этом процессе [12, 13] (табл. 2).

Распад диазосоединений под влиянием солей меди и других переходных металлов является классическим методом генерирования карбенов. Промежуточное образование металл-карбеновых комплексов в этой реакции в настоящее время не вызывает сомнений (напр. [14]). В рассматриваемом нами случае распад протекает с образованием карбенового комплекса галогенида вольфрама



Этот распад имеет каталитический характер, так как на 1 моль WCl_n распадается 15–30 молей диазосоединений с выделением азота. В дальнейшем соединения вольфрама теряют активность в связи с их глубоким восстановлением.

Хорошо известно, что многие окислительно-восстановительные системы с участием переходных металлов являются источниками свободных радикалов при низких температурах

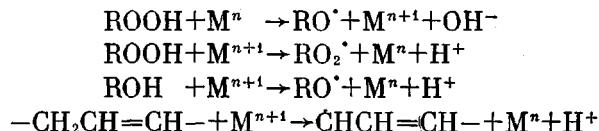


Таблица 2

Полимеризация циклоолефинов под влиянием систем WCl_n – диазосоединения

Система	Мономер	W , моли	$RCHN_2$, моли	Время, мин.	Выход полимера, %	$[\eta]$, $\delta_d/2$
WCl_6 – $PhCHN_2$	Циклопентен	1000	0,1	1–3	18,2	9,0
WCl_4 – $PhCHN_2$	»	100	0,005	1–3	10	7,8
WCl_6 – $EtOCOCHN_2$	»	1000	1	15	65	0,73
WCl_6 – $EtOCOCHN_2$	»	2300	4	5	31	4,14
WCl_6 – $PhCHN_2$	Циклооктадиен	500	0,01	1–3	6	4,2
WCl_6 – $EtOCOCHN_2$	»	1000	3	20	62	1,33
WCl_6	Циклопентен	1000	—	48	0	—
WCl_4	»	100	—	»	0	—

Таблица 3

Состав продуктов взаимодействия WCl_6 с $LiCH_2ZMe_3$ ($Z=Si, Ge$)
(Концентрация $WCl_6 \sim 0,01$ моль/л, растворитель – бензол)

Реагенты	Введено, ммоли		$[Li]/[W]$, моли	Найдено в продуктах реакции, ммоли	
	$LiCH_2ZMe_3$	WCl_6		Me_3SiCl (Me_3GeCl)	Me_4Si (Me_4Ge)
$WCl_6 + LiCH_2SiMe_3$	0,074	0,074	1:1	0,023	0,013
	0,076	0,038	2:1	0,018	0,018
	0,114	0,038	3:1	0,009	0,025
	0,452	0,038	4:1	0,008	0,042
	0,190	0,038	5:1	0	0,040
	*	0,074	1:1	0,020	—
$WCl_6 + LiCH_2GeMe_3$ **	0,400	0,400	1:1	0,044	0,011
	0,400	0,500	2:1	0,034	0,024

* Реакцию проводили в присутствии 10 молей циклопентена на 1 моль WCl_6 .

** Растворитель – толуол.

Генерирование свободных радикалов во всех этих системах связано с переходом одного электрона в одном акте. Энергетическая выгодность реакции обусловлена образованием продуктов окисления (вода), гидратацией ионов в водной среде и, в ряде случаев, образованием более стабильных радикалов (аллильный, бензильный, RO_2^{\cdot} и т. д.).

Образование карбеновых активных центров принципиально возможно при переходе двух электронов в одном акте. Подобные окислительно-восстановительные системы для генерирования карбенов оказываются возможными главным образом в связи с эффектом стабилизации карбена в состоянии координации с переходным металлом. На примере распада металлоорганических соединений вольфрама типа $Me_3SiCH_2WX_n$ было показано, что системы такого типа реализуются при температурах до -78° [15, 16]. При взаимодействии металлоорганических соединений Li , Mg и Ti (RLi , R_2Mg и R_3Ti , где $R=Me_3SiCH_2$ или Me_3GeCH_2) с WCl_6 в области температур от 20 до -78° инициируется процесс раскрытия циклоолефинов. Состав продуктов взаимодействия компонентов систем в отсутствие мономера приведен в табл. 3.

Основными продуктами реакции являются Me_3SiCl и Me_3GeCl , которые возникают в результате отщепления метиленового фрагмента переходным металлом



Другими продуктами распада являются Me_4Si и Me_4Ge . Специально проведенными опытами было показано, что состав продуктов остается неизменным при разложении как в бензоле, так и в дейтеротолуоле и что продукты реакции не содержат атомов дейтерия (табл. 4).

Отсюда следует, что образование Me_4Si не связано с развитием радикальных реакций, сопровождающихся отрывом Н-атома от молекул растворителя (толуола). Это вполне коррелирует с тем, что распад алкильных и арильных производных многих переходных металлов (Co , Ni , Ti и др.) не сопровождается образованием свободных радикалов [17–19]. Обычными продуктами распада алкильных производных переходных

Таблица 4

Состав продуктов распада в бензоле и дейтеротолуоле при 20°

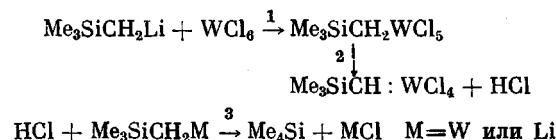
Продукты распада	Реакция в бензоле, мол. %	Реакция в дейтеротолуоле, мол. %
Me_3SiCl	29–33	25
Me_4Si	24–26	28
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$	24–26	27
$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2$	18–22	20

металлов RMX_n является R_{+n} и R_{-n} , образующиеся в эквимольных соотношениях в результате диспропорционирования алкильных групп. Отсутствие радикальных стадий подтверждается тем фактом, что выход R_{+n} и R_{-n} и их соотношение оказываются неизменными при распаде в среде α -метилстиrolа, количественно улавливающего свободные радикалы. Если R представляет собой CH_3 ,

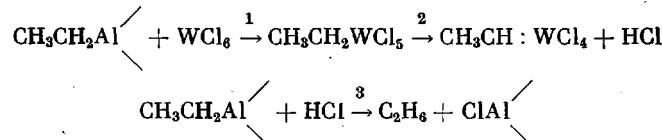
C_6H_5 - или $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -группы, то при распаде образуются в основном продукты рекомбинации — этиан, дифенил и дibenзил соответственно. Образование в нашем случае значительных количеств $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ отражает это направление реакции, характерное для групп, не способных к диспропорционированию, тогда как получение больших количеств Me_4Si и Me_4Ge указывает на специфику распада металлоорганических производных вольфрама. Можно полагать, что Me_4Si образуется в результате диспропорционирования двух групп у атома W, сопровождающегося возникновением стабилизированного карбенового комплекса $\text{Me}_3\text{SiCH}:\text{WCl}_n$.



В пользу этого свидетельствует увеличение выхода Me_4Si и Me_4Ge с увеличением соотношения $\text{Me}_3\text{ZCH}_2\text{Li}/\text{WCl}_6$. Однако не исключено, что в системах, в которых возможно образование относительно стабильных комплексов карбенов с переходными металлами, распад соответствующих металлоорганических соединений может протекать не по пути диспропорционирования, а за счет отщепления галогенводорода

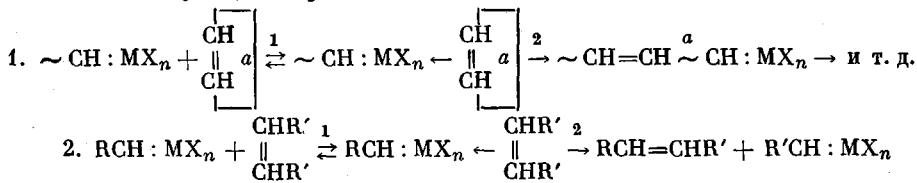


Подобный механизм может оказаться общим для генерирования карбенов в обычных катализитических системах, применяемых для метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов, например



Такой путь ведет к выделению RH (реакция 3) без образования соответствующего ненасыщенного соединения (R_{-n}).

Рост цепи. Экспериментальные результаты исследований по полимеризации циклоолефинов под влиянием системы диазосоединения — хлориды вольфрама свидетельствуют об инициировании процесса монокарбеновыми комплексами. Схема цепного процесса раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов с внутренними двойными связями была представлена следующим образом [9]:



Первая стадия представляет собой обратимый процесс координации мономера с металлом, зависящий в значительной мере от стерических факторов (*цикло-* или *транс*-конфигурация двойной связи, строение углеродного скелета мономера и т. д.); вторая — вхождение мономера в цепь, которая также может быть обратимой в смысле равновесия полимер — мономер. Последнее равновесие хорошо изучено для полимеризации циклопентена, причем состояние равновесия в существенной мере зависит от *цикло-* или *транс*-конфигурации последнего звена растущей цепи (табл. 5).

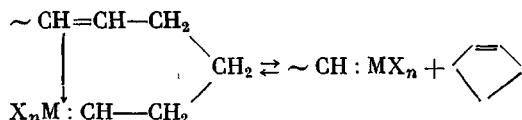
Таблица 5

Равновесная концентрация мономера c_p в зависимости от температуры полимеризации циклопентена

Катализатор	c_0^* , моль/л	T, °C	Содержание транс-звеньев, %	c_p , моль/л	Литература
$\text{WCl}_6 \cdot \text{EtOH} - \text{EtAlCl}_2$	2,2	30	70–90	1,19	[20]
		20		0,88	
		10		0,70	
		0		0,51	
$(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Si} - \text{WCl}_6$	2,3	-20	1–6	2,2	[21]
		-30		1,61	
		-40		1,16	
		-50		0,83	
		-50		0,55	

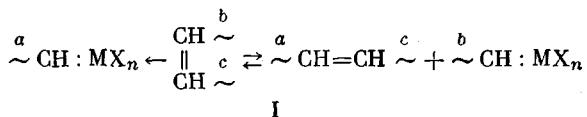
* c_0 — исходная концентрация мономера.

Смысл равновесия полимер — мономер, по-видимому, состоит в стерической вероятности координации последней двойной связи полимерной цепи с металлом активного центра

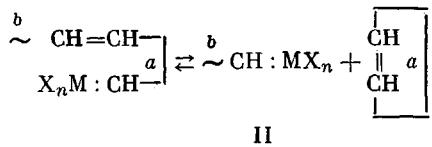


По-видимому, невозможность полимеризации циклогексена и его производных с раскрытием цикла обусловлена тем, что равновесие полимер — мономер для этих соединений практически нацело сдвинуто в сторону мономера. Для других мономеров (циклооктадиена, циклооктена, циклододецина, норборнена и др.) равновесие полимер — мономер находится вблизи почти полной конверсии мономера в полимер. Во всех этих случаях, а также в процессе сополимеризации циклоолефинов, реализуется равновесие полимер — циклоолигомеры, обусловленное развитием процесса с участием двойных связей полимерных цепей. Реакция активного

центра с двойной связью чужой цепи ведет только к перераспределению молекулярных масс без изменения количества молекул в системе



Реакция активного центра с двойной связью собственной цепи приводит к деструкции цепи с образованием набора циклических олигомерных молекул



Возможность циклодеструкции линейного *цикло*-полибутадиена в растворах под влиянием катализаторов метатезиса была впервые показана

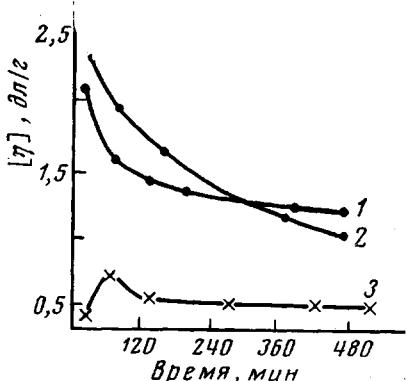


Рис. 1. Характеристическая вязкость полиалкенамеров в зависимости от продолжительности полимеризации в толуоле при 25° под влиянием системы $(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}-\text{WCl}_6$. Мольное отношение мономер/W=500:1, Al/W=5:1; 1 — циклопентен, 2 — циклооктен, 3 — циклододекен

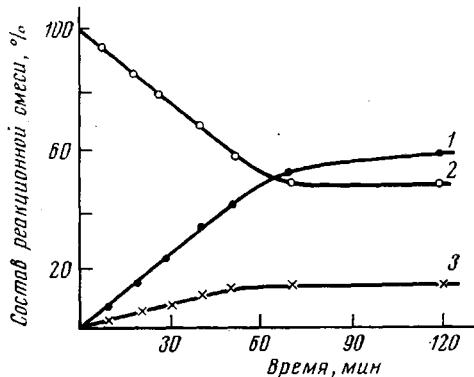


Рис. 2. Кинетика полимеризации циклооктадиена-1,5 под влиянием системы $(изо-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}-\text{WCl}_6$. Концентрация мономера 1,0 моль/л, мольное отношение мономер/W=1000:1, Al/W=5:1, бензол, 20°

1 — выход полимеров; 2 — содержание мономера в реакционной смеси, 3 — количество олигомеров

в работах [22, 23]. Доля реакций II повышается с понижением концентрации полимера в растворе. В связи с тем, что полимеризация циклоолефинов обычно протекает с существенным тепловым эффектом и значительно быстрее, чем циклодеструкция, приводящая к ненапряженным олигомерным циклам, максимальная молекулярная масса при полимеризации в растворах обычно достигается при сравнительно малой глубине конверсии мономеров. С глубиной полимеризации по мере уменьшения концентрации мономера увеличивается доля реакций II, и молекулярная масса полимера падает. Это явление иллюстрируется рис. 1 на примере полимеризации циклопентена, циклооктена и циклододекена [24]. На рис. 2 приводятся данные, иллюстрирующие нарастание выхода олигомерных продуктов с повышением глубины полимеризации циклооктадиена по данным работы [10].

Повышение выхода олигомерных продуктов с глубиной полимеризации коррелирует с тем, что их образование связано не с процессом полимеризации, а со вторичными реакциями в цепи полимера под влиянием карбеноидных активных центров. Изучение процесса циклодеструкции линейного

цис-полибутадиена в разбавленных растворах показало, что процесс протекает довольно быстро при комнатной температуре до равновесного состояния, зависящего от концентрации полимера в растворе [25]. Циклодеструкция сопровождается постепенным увеличением содержания *транс*-звеньев до равновесного соотношения *цис*- и *транс*-конформаций при данной температуре (табл. 6).

В серии опытов I была впервые показана возможность циклодеструкции *цис*-полибутадиена в растворе с образованием олигомеров, сохраняющих ненасыщенность исходного полимера. В продуктах реакции хроматографически было найдено небольшое количество (0,1–0,8%) циклов минимального размера (циклогексадекатриена-1,5,9 и циклооктадиена-1,5) [22, 26].

Более подробное изучение этого вопроса показало в дальнейшем, что в активных системах равновесие при комнатной температуре достигается за 10–15 мин., и введение дополнительных порций катализатора не изменяет значения \bar{M}_n [27]. Методом масс-спектроскопии при полимеризации циклооктадиена были найдены соединения C_{16} , C_{20} , C_{24} , C_{28} и C_{32} , образующиеся в небольших количествах в процессе циклодеструкции по-

Таблица 6

Циклодеструкция линейного *цис*-полибутадиена и *цис*-полиоктадиенамера в растворах при 20°

(Растворитель в серии I — бензол; II и III — толуол)

Серия, №	Катализатор	Полимер	Концентрация полимера, вес. %	Время, мин.	Исходный полимер (а)		Олигомеры (б)		Содержание <i>цис</i> -звеньев, %		Литература
					\bar{M}_n	$[\eta]$, д.л./г	\bar{M}_n	$[\eta]$, д.л./г	а	б	
I	WCl_6 — $EtAlCl_2$	Поли-бутадиен	4	20	127 000	—	3400	—	92	—	[22]
			8	25	220 000	—	9000	—	92	—	
II	$WCl_4(OR)_2$ — $EtAlCl_2$ То же + новая порция катализатора	»	8	20	—	2,5	—	0,24	95	82	[25]
			8	40	—	2,5	—	0,17	95	47	
III	$WCl_4(OR)_2$ — $EtAlCl_2$ To же + новая порция катализатора	Полиоктадиенамер	8	3	—	2,0	—	0,30	85	60	[25]
			8	5	—	»	—	0,24	85	55	
			8	30	—	»	—	0,24	85	40	
			8	68	—	»	—	0,20	85	36	

лимерной цепи. Получаемые циклические олигомерные продукты характеризуются очень широким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 5$).

Цепной характер процесса хорошо иллюстрируется результатами, полученными при деструктивной циклизации 1%-ного раствора полибутадиена под влиянием предельно малых количеств катализатора (0,025 мол. % к С=С-связям). В качестве катализатора применялась система $EtAlCl_2$ — WCl_6 ($Al/W=5$). В этом случае, как это видно из табл. 7, полимер не претерпевал видимых изменений, но в системе масс-спектроскопическим методом были найдены продукты глубокого распада общей формулы $(C_4H_6)_n$, где $n=4-11$.

В связи с малым количеством катализатора, значительная часть которого, по-видимому, была разрушена за счет случайных примесей, карбеновые активные центры возникают лишь на небольшом числе полимерных молекул. В условиях очень низких концентраций полимера вслед за этим наблюдается полный распад молекулы без переноса центра на другие цепи. В данном случае реализуется механизм цепного распада полимер-

Таблица 7

Деструкция 1%-ного раствора полибутадиена под влиянием малого количества катализатора

Полибутадиен	$[\eta]_{\text{dL}/2}$	$10^{-4} \bar{M}_z$	$10^{-4} \bar{M}_w$	\bar{M}_z/\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Исходный	1,85	780	570	1,4	1,5
После деструкции	1,82	745	500	1,4	1,9

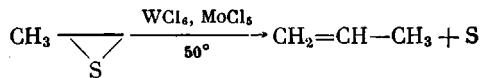
Таблица 8

Значения r_1 и r_2 при сополимеризации циклоолефинов
(Температура 10°, катализатор – $\text{RAICl}_2-\text{WCl}_4(\text{OR}')_2$)

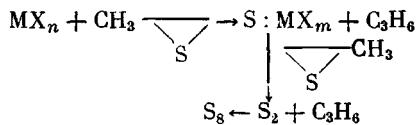
M_1	M_2	Константы	
		r_1	r_2
Циклооктадиен	Циклопентен	0,24	1,15
»	Циклооктен	0,38	2,38
»	Циклододекен	1,12	0,85
Циклододекен	Циклооктен	0,61	1,40

ной цепи, аналогично тому, как это было ранее установлено для радикального распада ПММА и ПС [28].

Интересный случай цепного распада тиоокисей с использованием систем на основе WCl_6 и MoCl_5 был описан в работе [29]



Первичная реакция приводит к восстановлению WCl_6 и MoCl_5 с образованием сернистых производных и сохранением некоторого количества хлора у атома металла. Атомарная сера является аналогом стабильного карбена, координирующегося с вольфрамом. Был рассмотрен механизм этой реакции

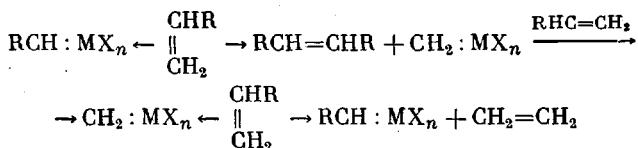


Относительная реакционность ряда циклоолефинов в процессах полимеризации была оценена по значению констант r_1 и r_2 на основе изучения зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров при малой глубине конверсии. Система, состоящая из двух мономеров, после образования сополимера становится полифункциональной, учитывая возможность участия в процессе двойных связей полимерных цепей, находящихся в *цис*- и *транс*-конформациях. Однако в связи с тем, что исходные циклоолефины значительно активнее, чем полимерные цепи в реакции метатезиса, при малой глубине конверсии значения r_1 и r_2 отражают соотношение их реакционностей. Эти значения становятся условными, если в реакции участвует мономер со смешанной конформацией двойных связей, поскольку *цис*- и *транс*-двойные связи различаются по способности к координации с переходным металлом. В табл. 8 приводятся данные по экспериментально найденным значениям r_1 и r_2 [30, 31]. Расчеты сделаны исходя из того, что циклооктадиен, содержащий две двойные связи, эквивалентен двум молекулам циклоолефинов. Состав сополимера определялся методом ПМР-спектроскопии.

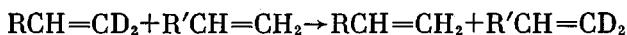
Следует отметить, что циклододециен находился в двух изомерных формах: 51% *цис*- и 49% *транс*- . Указанные мономеры могут быть расположены по реакционной способности в сополимеризации в ряд: циклооктен > циклопентен > циклооктадиен > циклододециен.

В работе [32] было показано, что при взаимодействии полипердейтеро-бутадиена в растворах с циклопентеном, циклооктадиеном и циклододециеном последние вовлекаются в полимерную цепь с образованием групп $-\text{CH}=\text{CD}-$. Отсутствие связей $=\text{CD}-\text{CH}_2-$ и $=\text{CH}-\text{CD}_2-$ еще раз подтверждает правильность изложенных выше представлений о механизме процесса.

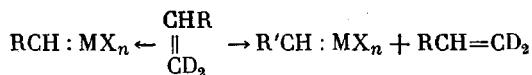
При полимеризации и сополимеризации циклоолефинов цепной процесс на стадии роста цепи протекает через однотипные активные центры RCH : MX_n . Аналогичное явление наблюдается и при метатезисе и сометатезисе олефинов с внутренней, незамещенной двойной связью. Под влиянием гомогенных катализитических систем эта реакция, как уже отмечалось, протекает с большой скоростью. Реакция метатезиса α -олефинов с теми же системами является очень медленной. Как отмечалось в работе [33], смысл этого явления заключается в том, что перераспределение α -олефинов может протекать только через чередующиеся стадии перехода от вторичных карбеновых комплексов к первичным



Если реакционность вторичного карбенового комплекса несколько ниже первичного, то в условиях цепного процесса это должно приводить к сильному замедлению реакции метатезиса. Как было показано в работах [34, 35], α -олефины перераспределяются даже быстрее олефинов с внутренними двойными связями, но реакция сопровождается только обменом метиленовых групп

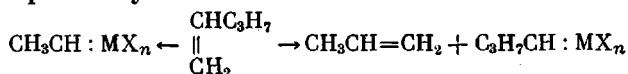


Такой процесс протекает только с участием вторичных карбеновых комплексов



Экспериментальное подтверждение роли этого фактора в кинетике процесса было получено при исследовании первичных продуктов сометатезиса пентена-1 и бутена-2, взятых в эквимольных соотношениях [36].

Гомометатезис пентена-1, проходящий через чередующиеся стадии первичных и вторичных активных центров, должен приводить к образованию этилена. Более выгодным представляется сометатезис через вторичные карбеновые центры, который в рассматриваемом случае должен приводить к пропилену



Применяемые катализитические системы характеризуются катионной активностью, в связи с чем наряду с метатезисом протекают реакции миграции двойных связей, что при длительном воздействии обычно приводит к образованию всех возможных продуктов в равновесном соотношении. Поэтому представлялось необходимым изучить состав первичных продуктов превращения при не слишком большой глубине конверсии олефинов. Экспериментальные данные приведены в табл. 9.

Таблица 9

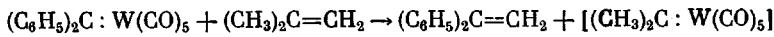
Выход этилена и пропилена при сометатезисе пентена-1 с бутеном-2 (50:50) [36]

(Катализатор $R_2AlCl_4(OR')_2$, $Al/W=5$,
олефины/ $W=140$, концентрация олефинов в толуоле
1,6 моль/л. Взято $C_4H_8 - 4,50$, $C_5H_{10} - 4,50$ ммолей)

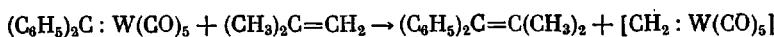
$T, ^\circ C$	Время, мин.	Найдено в продуктах реакции, ммоли				$C_3H_6, \%$ от прореаги- ровавше- го C_4H_8
		бутен-2	пентен-1	этап	пропилен	
0	30	3,52	4,02	Следы	0,35	35,7
20	60	3,84	2,56	»	0,51	77,4

Главным первичным продуктом реакции является пропилен, а этилен практически не образуется. В условиях конкурирующих направлений реакция протекает по энергетически наиболее выгодному пути.

В работе [37] показано, что при взаимодействии карбенового комплекса $(CO)_5W : CPh_2$ с изобутиленом образуется только $(C_6H_5)_2C=CH_2$, а не $(C_6H_5)_2C=C(CH_3)_2$. Смысль этого можно понять, исходя из того, что образование продукта А выгоднее, чем образование продукта Б



А



Б

Комплекс А распадается далее с образованием пропилена.

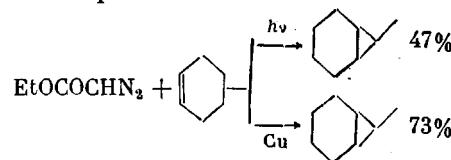
Позднее было установлено [38], что при аналогичной реакции карбенового комплекса $(CO)_5W : C(C_6H_4CH_3)_2$ с пентеном-1 образование $(CH_3C_6H_4)_2C=CH_2$ (и, соответственно, вторичного карбенового комплекса) в 600 раз превышает выход $(CH_3C_6H_4)_2C=CHC_3H_7$ (и метиленового комплекса Б).

К вопросу об относительной реакционности карбеновых активных центров. В цепных реакциях, протекающих под влиянием радикальных и ионных активных центров, основную роль в кинетике процессов играет реакционность центров. Эффект замедления или полного ингибирования, как правило, обусловлен реакцией переноса цепи, ведущей к образованию более стабильного радикала или иона. При сополимеризации более активный мономер, образующий более стабильные активные центры, всегда вызывает эффект замедления полимеризации. Выше под этим углом зрения мы рассмотрели кинетические затруднения, возникающие при развитии цепного процесса метатезиса α -олефинов. Вопрос об относительной реакционности карбеновых комплексов приобретает специфическое значение в связи с установлением их роли в некоторых цепных процессах. Однако вопрос об относительной реакционности различных карбенов в состоянии координации с переходным металлом остается пока неизученным. Допускается существование определенной корреляции относительной реакционности свободных карбенов в растворах и в состоянии координации, представляется полезным рассмотреть опубликованные в литературе данные об относительной реакционности карбенов в растворах применительно к определенным типам реакций.

Карбены, образующиеся в растворе обычными методами, не могут быть использованы для избирательных реакций в связи с их высокой реакционностью. Необходимым условием для повышения селективности их действия является понижение реакционности, в частности, за счет координации с переходным металлом. Реакционность карбенов, а следовательно, и селективность их действия, связаны также с природой групп, находящихся у карбенового атома углерода. В работе [39] приведены

данные об избирательности внедрения различных карбенов по первичной и третичной связям C—H в углеводородах. Если для простейшего карбена (метилена) отношение скоростей внедрения по третичной и первичной связям C—H 2,3-диметилбутана составляет 1,2, то для ди-(карбетокси) карбена эта величина достигает 12,5. Еще более избирательными в реакциях рассматриваемого типа являются галокарбены. Сопряжение с двойными связями, ароматическим ядром, кето- и сложноэфирными группировками и особенно присутствие атомов галогена у реакционного центра сильно снижают активность карбена и по избирательности атаки на C—H-связь приближает его к свободным радикалам. Отмечается также стабилизация карбена, связанного с гетероатомами (O, N, S, Si). Для таких карбенов иногда наблюдают склонность к рекомбинации в момент образования [40] — явление, характерное для относительно стабильных радикалов.

Однако наибольший эффект стабилизации карбенов достигается в состоянии координации со многими переходными металлами. Повышение выхода циклопропановых производных при распаде диазосоединений под влиянием солей меди [41], по-видимому, связано в основном с понижением реакционности карбенов



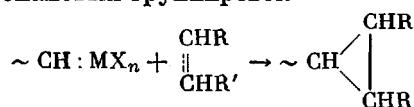
В настоящее время известны многие стабильные в обычных температурных условиях комплексы карбенов с металлами в низком валентном состоянии, содержащими в координационной сфере карбонильные или другие стабилизирующие лиганды [42]. Как правило, все эти соединения характеризуются наличием одного или двух гетероатомов, связанных с

X
карбеновым атомом углерода. Их общая формула: $\text{M}-\text{C}\begin{cases} \diagdown \\ \diagup \end{cases}\text{Y}$, где $\text{M}-\text{Mo}$,

$\text{W}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Pd}$ и др., $\text{X}-\text{OR}, \text{SR}, \text{SeR}, \text{NR}_2, \text{OH}$ и др., $\text{Y}-\text{R}, \text{OR}, \text{NR}_2$ и др.

Из всего изложенного следует, что координация с переходным металлом понижает активность карбена и делает энергетически более доступным его образование. Понижение реакционности карбенов является необходимым условием для проявления избирательности действия, в частности в реакциях раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов. Весьма активные карбены в растворах и весьма стабильные карбеновые комплексы некоторых переходных металлов представляют собой крайние случаи их состояния. Промежуточная область, охватывающая карбеновые комплексы переходных металлов в различном валентном состоянии, по-видимому, представляет наибольший интерес как для развития цепных процессов с участием карбеновых активных центров, так и для проведения избирательных реакций определенного типа.

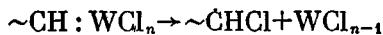
Некоторые замечания о путях обрыва цепного процесса метатезиса. Вопрос о механизме обрыва цепи в процессе метатезиса следует рассматривать с учетом известных данных о специфических превращениях карбенов. Наиболее специфической реакцией карбенов в растворе является образование циклопропановых группировок



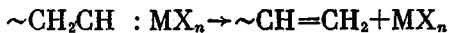
Подобные реакции, как известно, протекают и с комплексно-связанными карбенами.

В работе [43] было показано на примере различных производных циклопропана (*n*-амил-, фенил-, *n*-бутоксициклоалканов), что под влиянием WCl_6 и других компонентов катализитических систем эти соединения быстро изомеризуются в соответствующие олефины и продукты их дальнейших превращений. Таким образом, образование циклопропановых группировок приводит к обрыву цепи. Появление в системе при полимеризации циклоолефинов олефинов линейного строения вызывает также снижение молекулярной массы полиалкенамеров в связи с участием таких олефинов в реакциях сометатезиса. Так же как в радикальных и ионных цепных реакциях, замедления или полного ингибирования процесса раскрытия циклоолефинов или метатезиса олефинов можно ожидать, если в системе имеются примеси олефинов, способных образовывать более стабильные карбеновые комплексы. Такими соединениями могут быть, например, винилалкиловые эфиры, 1,1-дифенилэтилен, которые способны генерировать центры типа $ROCH : MX_n$ и $(C_6H_5)_2C : MX_n$. В работе [16] нами было показано, что фенилбензоилдиазометан, распадающийся каталитически с выделением азота под влиянием WCl_6 , не инициирует полимеризацию циклопентена.

Другой возможный путь обрыва цепи связан с восстановлением переходного металла с образованием свободного радикала

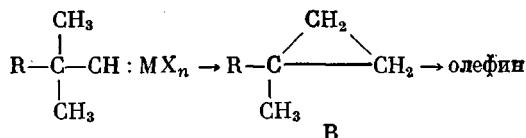


К обрыву цепи ведет также миграция H-атома в карбеновом комплексе в соответствии с уравнением



Принципиальная возможность протекания такой реакции была показана Фишером [44] на примере модельных соединений — фенилалкилкарбенвольфрампентакарбонилов.

Образование полимеров очень высокой молекулярной массы при полимеризации циклопентена под влиянием систем диазосоединения — галогениды вольфрама — [12] указывает на то, что роль этих реакций, по-видимому, невелика. Но вероятность подобной реакции увеличивается при наличии метильных заместителей у второго атома углерода



Как показано в работе [40], в случае указанного третичного карбена в растворе выход продукта B достигает 92–97%.

Высказанные соображения о возможных путях обрыва цепного процесса, инициированного карбеновыми комплексами, основываются только на аналогиях с поведением карбенов в растворах. В состоянии координации с переходными металлами картина может существенно измениться. Специфика реакций подобных комплексов пока не изучена.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
14 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Banks, G. C. Baily, Industr. and Engng Chem., Product. Res. and Development, 3, 170, 1964.
2. N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4133, 1968.
3. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Angew. Chemie, 76, 765, 1964.
4. G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, Makromolek. Chem., 91, 87, 1966.
5. K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. P. Ward, Advances Chemical Series, v. 91, Washington, 1969, p. 399.

6. G. Dall'Asta, G. Motroni, *Europ. Polymer J.*, 7, 707, 1971; *J. Polymer Sci.*, 10, A-1, 1601, 1972.
7. C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, *J. Catalysis*, 7, 269, 1967.
8. G. S. Lewandos, R. Pettit, *Tetrahedron Letters*, 7, 1971, 789; *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 7087, 1971.
9. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, *Докл. АН СССР*, 202, 871, 1972.
10. Ю. В. Коршак, Л. М. Варданян, Б. А. Долгоплоск, *Докл. АН СССР*, 208, 1138, 1973.
11. J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromolek. Chem.*, 141, 161, 1971.
12. Б. А. Долгоплоск, Т. Г. Голенко, К. Л. Маковецкий, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, *Докл. АН СССР*, 216, 807, 1974; Б. А. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, T. G. Golenko, Yu. V. Korshak, E. I. Tin'yakova, *Europ. Polymer J.*, 10, 901, 1974.
13. Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, И. Я. Островская, *Докл. АН СССР*, 220, 863, 1975.
14. D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. J. Doyle, M. F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.*, 2, 99, 1973.
15. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. И. Свергун, *Докл. АН СССР*, 223, 1369, 1975; И. А. Орешкин, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, К. Л. Маковецкий, *Докл. АН СССР*, 228, 1351, 1976.
16. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, И. А. Орешкин, *Изв. АН СССР. Отд. хим. н.*, 1976, 1084.
17. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. М. Геллер, М. Н. Зеленина, *Изв. АН СССР. Отд. хим. н.*, 1960, 1044.
18. В. Н. Зеонник, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, Б. А. Долгоплоск, *Изв. АН СССР. серия химич.*, 1960, 2157.
19. Ван Фо-сун, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, *Изв. АН СССР. Отд. хим. н.*, 1960, 469.
20. E. A. Ofstead, N. Calderon, *Makromolek. Chem.*, 154, 21, 1972.
21. К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, *Докл. АН СССР*, 231, 143, 1976.
22. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Д. Е. Стерензат, Ю. А. Патрушин, *Докл. АН СССР*, 195, 1383, 1970.
23. G. Rattus, J. Witte, M. Hoffmann, *Rev. gen. caotch. et plast.*, 47, 1343, 1970.
24. В. М. Кутейников, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, 1975, вып. 86, стр. 117.
25. М. А. Тленкопачев, И. А. Копьева, Н. А. Бычкова, Ю. В. Коршак, Г. Н. Тимофеева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, *Докл. АН СССР*, 227, 889, 1976.
26. Е. Н. Кропачева, Д. Е. Стерензат, Ю. А. Патрушин, Б. А. Долгоплоск, *Докл. АН СССР*, 206, 872, 1972.
27. Ю. В. Коршак, М. А. Тленкопачев, Г. Н. Тимофеева, С. А. Павлова, Б. А. Долгоплоск, *Докл. АН СССР*, 224, 1344, 1976.
28. N. Grassi, H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.*, 199, 1, 7, 14, 1949.
29. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, *Докл. АН СССР*, 207, 899, 1972.
30. Л. М. Варданян, Ю. В. Коршак, М. А. Маркевич, А. Н. Нечитайло, М. П. Тетерина, Б. А. Долгоплоск, *Высокомолек. соед.*, B16, 24, 1974.
31. В. М. Кутейников, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, *Высокомолек.*, соед., B18, 363, 1976.
32. Ю. В. Коршак, Г. Н. Бондаренко, В. М. Кутейников, Б. А. Долгоплоск, *Докл. АН СССР*, 227, 1383, 1976.
33. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, И. А. Орешкин, *Докл. АН СССР*, 228, 1109, 1976.
34. W. J. Kelly, N. Calderon, *J. Macromolec. Sci.*, A9, 911, 1975.
35. J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 605, 1976.
36. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, *Докл. АН СССР*, 232, 1075, 1977.
37. C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 7808, 1974.
38. C. P. Casey, H. E. Tuinstra, M. C. Saeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 608, 1976.
39. W. Kirmse, *Carbene Chemistry*. 2-nd Edition, New York — London, 1971, p. 224.
40. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», 1966, стр. 69.
41. P. S. Skell, R. M. Etter, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 443.
42. E. O. Fisher, *Pure Appl. Chem.*, 30, 373, 1972; D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Revs.*, 72, 545, 1972.
43. Т. К. Выбрена, Б. А. Долгий, О. М. Нефедов, Е. И. Тинякова, *Изв. АН СССР. серия химич.*, 1977, 244.
44. E. O. Fischer, W. Held, *J. Organomet. Chem.*, 112, C59, 1976.