

**ОБРАЗОВАНИЕ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИ РЕАКЦИИ
ТРИМЕТИЛСИЛИЛ(ГЕРМИЛ)МЕТИЛЛИТИЯ С WCl_6
И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТОЙ РЕАКЦИИ ДЛЯ ИНИЦИРОВАНИЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛООЛЕФИНОВ**

*И. А. Орешкин, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгоплоск,
Е. И. Тинякова, И. Я. Островская, И. Д. Кершенбаум,
Г. М. Черненко*

По современным представлениям, активными центрами реакций метатезиса олефинов и полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла являются карбеновые комплексы переходных металлов (W , Mo и др.). Возможность инициирования цепного процесса раскрытия циклоолефинов карбеновыми комплексами, образующимися при распаде алифатических диазосоединений над галогенидами вольфрама, была впервые показана в работах [1, 2]. Пути возникновения карбеновых активных центров в обычно используемых катализитических системах могут быть различными (изомеризация π -олефиновых комплексов, α -элиминирование гидрида в алкильном производном переходного металла и т. д.). В настоящей работе нами была изучена эффективная катализитическая система для полимеризации циклоолефинов, в которой образование карбеновых комплексов может быть прослежено по составу продуктов взаимодействия компонентов системы.

Реакция WCl_6 с литийорганическими соединениями общей формулы $LiCH_2ZMe_3$ ($Z=Si$ или Ge) в углеводородном растворе при 20° протекает очень быстро. При эквимольном взаимодействии по данным спектров ПМР уже через 10–15 мин. литийорганическое соединение полностью исчезает из раствора. Возникающие в результате алкилирования вольфрама металлоорганические производные в этих условиях также быстро распадаются с восстановлением вольфрама и образованием продуктов превращения Me_3ZCH_2 -групп. Эти продукты были идентифицированы с помощью ГЖХ, ПМР и масс-спектроскопии. В табл. 1 приведены данные о выходах двух

Таблица 1

Выходы некоторых продуктов реакции WCl_6 с $LiCH_2ZMe_3$ (мол. %) по данным ГЖХ
(Концентрация WCl_6 – 0,03 моль/л, 20° , растворитель – бензол)

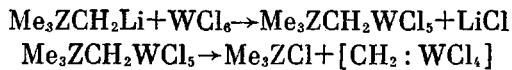
Реагенты	Мольное отношение Li/W	Продукты реакции			
		Me_3ZCl		Me_4Z	
		на Li	на W	на Li	на W
$WCl_6 + LiCH_2SiMe_3$	1:1	34,5	31,5	17,0	17,0
	2:1	23,5	47,0	23,5	47,0
	3:1	8,0	24,0	22,0	66,0
	4:1	5,5	22,0	27,0	108,0
	5:1	0	0	21,0	105,0
	1:1	27,5	27,5	—	—
$WCl_6 + LiCH_2GeMe_3$ *	1:1	43,5	43,5	11,3	11,3
	2:1	34,5	69,0	24,0	48,0

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

основных продуктов реакции – trimetilchlorsilana (trimetilchlorgermana) и tetrametilsilana (tetrametilgermana), образующихся при различных мольных соотношениях Li/W . Наряду с этими соединениями присутствуют также trimetilchlormetilsilan (german) и 1,2-di-(trimetilsili-

лил)этан - обычные продукты, образования которых можно было ожидать при разложении промежуточного вольфраморганического соединения.

Принципиально важным фактом следует считать образование значительных количеств Me_3SiCl и Me_3GeCl , которые могут возникнуть, по-видимому, только в результате внутримолекулярного превращения группы CH_2ZMe_3 вольфраморганического соединения, полученного на стадии алкилирования, с отщеплением метиленового фрагмента в виде комплекса с вольфрамом



Такое направление распада, по-видимому, обусловлено энергетической выгодностью образования связи $\text{Si}(\text{Ge})-\text{Cl}$ и стабилизацией возникающего карбена комплексообразованием с вольфрамом.

Возникающий при распаде вольфраморганического соединения метиленовый комплекс галогенида вольфрама в отсутствие циклоолефина распадается далее с образованием этилена и пропилена (табл. 2).

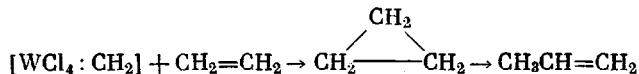
Т а б л и ц а 2

Образование этилена и пропилена при взаимодействии
 WCl_6 с $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$
(Условия см. табл. 1)

Мольное отношение Li/W	Выход, мол.% к Me_3SiCl	
	этилена	пропилена
1:1	58	Следы
2:1	17	8,5
1:1 *	0	0
2:1 *	Следы	Следы

* Реакцию проводили в присутствии 100 молей циклопентена на 1 моль WCl_6 .

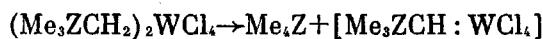
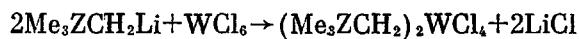
Как видно из приведенных данных, при мольном отношении $\text{Li}/\text{W}=1$ до 58% образовавшихся при распаде метиленовых фрагментов превращается в этилен. Уменьшение выхода этилена с ростом мольного отношения Li/W коррелирует с понижением относительного выхода Me_3SiCl и одновременным увеличением выхода Me_3Si (табл. 1). Образование пропилена, по-видимому, связано с изомеризацией промежуточно возникающего циклопропана



Присутствие циклопропана в реакционной смеси в виде следов было зафиксировано методом ГЖХ. Проведенными в нашей лаборатории исследованиями было установлено, что норкаран и другие производные циклопропана под влиянием катализаторов метатезиса изомеризуются в соответствующие олефины.

При проведении реакции между $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ и WCl_6 в присутствии циклопентена этилен и пропилен практически отсутствовали в продуктах реакции. Поскольку в этих условиях выход Me_3SiCl сохранялся на том же уровне, что и в отсутствие циклопентена, исчезновение этилена и пропилена следует приписать участию промежуточного комплекса $[\text{WCl}_4 : \text{CH}_2]$ в инициировании полимеризации циклоолефина.

Образование тетраметилсилана (германа) могло быть связано с гомолитическим распадом соответствующего вольфраморганического соединения по связи W—C и возникновением свободного радикала, отрывающего H-атом от молекулы растворителя. Однако, как показали масс-спектроскопические исследования, при проведении реакции в среде дейтерированных растворителей (α , α , α -тридейтеротолуола и пердейтероциклогексана), ни в одном из изученных продуктов реакции атомов дейтерия не оказалось. Возникновение Me_4Si и Me_4Ge , вероятно, обусловлено своеобразной реакцией диспропорционирования диалкильного производного вольфрама



Подобная реакция наблюдалась Шроком [3] в случае неопентильных производных тантала. В пользу протекания распада по этой схеме свидетельствует тот факт, что при увеличении соотношения Li/W выходы тетраметилсилана (германа) возрастают. Образование диалкилированных произ-

Таблица 3

Полимеризация циклоолефинов
под влиянием систем $\text{WCl}_6-\text{M}(\text{CH}_2\text{ZMe}_3)_n$ в толуоле *

Циклоолефин (ЦО)	$\text{M}(\text{CH}_2\text{ZMe}_3)_n$	Мольное отношение		Конц. ЦО, об. %	$T, ^\circ\text{C}$	Время реакции, часы	Выход полимера, %	Цис- звенья, %
		M/W	ЦО/W					
Циклопен- тен	$\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$	1	2000	50	20	0,25	83	22
	»	1	1000	20	20	1,0	66	30
	»	1	1000	60	—30	0,5	41	53
	»	1	1000	60	—78	0,5	35	67
	$\text{LiCH}_2\text{GeMe}_3$	2	1000	55	20	0,5	39	44
	$\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	0,5	500	40	20	1,0	72	37
	$\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$	1	1000	60	20	0,25	44	32
Циклоокта- диен	$\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$	1	1000	50	20	1,0	82	77
	$\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	0,5	500	60	20	0,75	18	83

* М — атом металла.

водных вольфрама при взаимодействии эквимольных количеств реагентов может быть обусловлено тем, что литийорганическое соединение реагирует в ассоциированной форме.

Системы типа $\text{WCl}_6-\text{LiCH}_2\text{ZMe}_3$ являются весьма эффективными катализаторами полимеризации циклоолефинов с образованием полиалкенамеров, имеющих характеристические вязкости (толуол, 30°) от 0,5 до 3,0 дл/г (табл. 3). Так, катализатор на основе $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ и WCl_6 способен полимеризовать циклопентен в диапазоне температур 20——78°. Хотя наиболее активным компонентом в системах такого рода, по-видимому, является триметилсилилметиллитий, достаточно высокой активностью обладают и другие металлоорганические соединения, содержащие Me_3SiCH_2 -группы, например, соединения магния и титана. Катализитические системы на основе производных магния и особенно лития обладают анионным характером, что исключает протекание нежелательных вторичных реакций катионного типа, имеющее место при использовании обычных катализаторов на основе галогенидов вольфрама и алюминийорганических соединений.

Распад вольфраморганических соединений типа $X_n\text{W}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_n$, приводящий к инициированию полимеризации циклоолефинов, является примером окислительно-восстановительной реакции, генерирующей карбено-

вые комплексы, поскольку образование последних связано с переходом W(VI) → W(IV) в одном химическом акте.

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

Поступила в редакцию
14 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Т. Г. Голенко, К. Л. Маковецкий, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 216, 807, 1974.
2. Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, И. Я. Островская, Докл. АН СССР, 220, 863, 1975.
3. R. R. Schrock, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6796, 1974.

УДК 541(64+127)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. Ф. Подольский, А. А. Таран, Р. Х. Дашикян,
М. И. Бицленко

Большинство исследователей анионной полимеризации допускают рост полимерных цепей в электронодонорных растворителях на ионных парах и свободных карбанионах, образующихся в результате диссоциации ионных пар [1–4]. Наблюдаемую при этом прямо пропорциональную зависимость суммарной величины константы скорости роста $k_p = F(n_0)^{-0.5}$ объясняют большим вкладом свободного карбаниона в суммарную реакцию роста полимерных цепей.

Гипотеза о возможности роста полимерных цепей через предварительное комплексообразование мономера с катионом щелочного металла с последующим внедрением мономера по связи —C—Me [5,6] рассматривает-

ается как несостоятельная [7]. Как основное возражение выдвигается идея о блокировании катиона щелочного металла сильным основанием Льюиса (электронодонором) и о невозможности вытеснения последнего неполярным мономером. С целью установления природы активного центра нами исследованы кинетики полимеризации α -метилстирола, дивинила и изопрена щелочноорганическими соединениями (противоион Na^+ , Li^+) в ТГФ и в смеси ТГФ+диметоксиэтан (ДМЭ – 10 об. %) в широком интервале начальных концентраций мономера m_0 и катализатора n_0 . При возбуждении полимеризации α -метилстирола динатрийтетрамером α -метилстирола (живым полимером) при -78° кинетический порядок реакции по катализатору равен 0,8 (рис. 1, прямая 2), а по мономеру – возрастает с увеличением начальной концентрации живого полимера от 0,3 ($n_0 = 0,001 \text{ моль/л}$) до 1,2 ($n_0 = 0,05 \text{ моль/л}$).

Полимеры имеют небольшую полимолекулярность ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,05\text{--}1,1$), а экспериментальные молекулярные массы* равны расчетным $\bar{M}_n = M_0 \frac{m_0 X}{n_0}$, где M_0 – молекулярная масса мономера, X – глубина превраще-

ния мономера в полимер. При полимеризации α -метилстирола n -бутиллитием в ТГФ кинетический порядок реакции по катализатору при -78° оказался равным 0,5 (рис. 1, прямая 4), а по мономеру – 1,9 и 2,1 при -50 и -78° соответственно (рис. 2, прямые 1, 4). Эффективность использования n -бутиллития на рост полимерных цепей увеличивается с повышением m_0 с

* Определены с помощью светорассеяния, осмометрии и ГПХ.