

УДК 541.64 : 547.315.2

## МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ И ЦИКЛООЛЕФИНОВ. II. РЕАКЦИЯ МЕТАТЕЗИСА В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

*Долгоплоск Б. А., Коршак Ю. В.*

Рассмотрено развитие представлений о механизме реакции метатезиса и ее использование в области полимерной химии. Обсуждены возможности применения реакции метатезиса для синтеза полимеров путем полимеризации циклоолефинов и циклодиенов с раскрытием цикла, деструкции высокомолекулярных каучуков и их модификации.

Библиография — 160 ссылок.

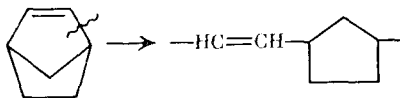
### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Механизм реакций раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов . . .	65
II. Деструкция полимеров под влиянием катализаторов метатезиса . . .	75
III. Синтез полимеров и олигомеров на основе реакции метатезиса . . .	79

### I. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ И МЕТАТЕЗИСА ОЛЕФИНОВ

Впервые в 1955—56 гг. была проведена реакция полимеризации норборнена под влиянием каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\text{C}_7\text{H}_{13})_4$  с образованием полимера, в котором полностью сохраняются двойные связи исходного мономера [1—3]. Впоследствии Натта и другие исследователи [4—8] показали возможность получения аналогичных линейных полимеров из циклопентена, циклооктадиена и других циклоолефинов с применением каталитических систем, содержащих соединения вольфрама или молибдена и алюминийорганические соединения. По составу указанные системы напоминают циглеровские, применяемые для полимеризации олефинов и диенов.

Авторы работ [2, 3], исследовавшие эту реакцию на примере норборнена, пришли к заключению, что разрыв цикла при полимеризации норборнена протекает по C—C-связи, расположенной рядом с двойной связью:



Натта с сотр., изучившие полимеризацию ряда циклоолефинов с раскрытием цикла, вначале придерживались аналогичной точки зрения на механизм реакции [9].

Независимо и параллельно развивались работы по перераспределению двойных связей в олефинах под влиянием катализаторов, содержащих соединения молибдена или вольфрама в сочетании с алкилирующими агентами. В 1964 г. авторы работы [10] впервые показали, что при выдерживании пропилена над  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $120^\circ$  и давлении 35 атм наблюдается образование небольших количеств этилена и бутена. В дальнейшем были предложены многие другие каталитические системы гомогенного и гетерогенного характера, включающие соединения вольфрама, молибдена, рения или тантала в сочетании с алкилирующими агентами (обычно с алюминий- или оловоорганическими соединениями) [11—22]. В гомогенных системах реакция перераспределения двойных

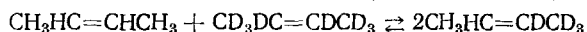
ТАБЛИЦА 1

## Каталитические системы метатезиса, активные в реакции раскрытия циклоолефинов

Соединения переходного металла (А)	Алкилирующий агент (Б)	(А)/(Б), моль/моль	Циклоолефин	Ссылки
Гетерогенные системы				
MoO <sub>3</sub>  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiAlH <sub>4</sub>	—	циклопентен	[11]
CoO—MoO <sub>3</sub>  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	циклооктен	[12, 13]
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	циклооктен, циклопентен	[14]
Гомогенные системы				
TiCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> MgBr	2/1	норборнен	[1]
TiCl <sub>4</sub>	LiAl(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	3/1÷5/1	норборнен	[3]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> ; RuCl <sub>3</sub>	SnCl <sub>2</sub> ; Zn+CH <sub>3</sub> COOH	—	производные норборнена	[17]
MoCl <sub>5</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2,5/1	циклобутен, циклопентен	[4, 5]
WCl <sub>6</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2,5/1	циклопентен	[5]
WCl <sub>6</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub>	5/1	циклопентен, циклооктен	[6]
WF <sub>6</sub>	Al <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	7/1÷1/2	циклопентен	[18]
MoCl <sub>2</sub> ·2P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (NO) <sub>2</sub>	Al(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	10/1	циклопентен	[19, 20]
WCl <sub>2</sub> ·2P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (NO) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	10/1	циклооктен	
(CO) <sub>5</sub> W=C $\begin{matrix} \nearrow C_6H_5 \\ \searrow C_6H_5 \end{matrix}$	—	—	циклооктен	[21]
TaCl <sub>5</sub>	LiCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1/1	циклооктен	[16]

связей во многих олефинах протекает с очень большими скоростями без тепловых эффектов при обычных температурах [23, 24].

В ряде работ [24—26] с использованием меченных изотопов <sup>14</sup>C и дейтеропроизводных олефинов было экспериментально доказано, что реакция диспропорционирования олефинов протекает путем непосредственного разрыва двойных связей. Например, в [24] это показано для реакции соматетезиса бутена-2 и пердейтеропроизводного бутена-2

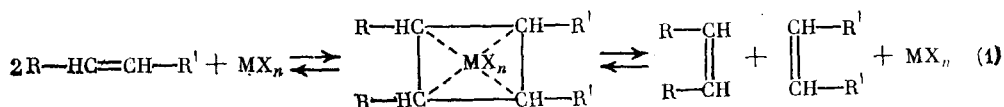


Далл'Аста с сотр. [27] на основе изучения состава продуктов разложения озонированных сополимеров циклопентена меченного <sup>14</sup>C с циклооктеном показали, что полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла также протекает с разрывом двойных связей и что она по своей природе аналогична превращениям олефинов под влиянием тех же каталитических систем. В дальнейшем для реакций рассматриваемого типа, протекающих через стадию разрыва кратных углерод-углеродных связей, был предложен термин «реакции метатезиса».

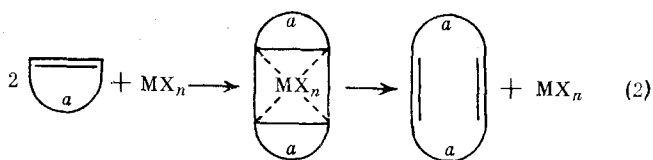
Рассмотрению различных аспектов реакций метатезиса посвящены обзоры [28—37]. В табл. 1 приведен состав каталитических систем, применяемых для полимеризации циклоолефинов.

## 1. Развитие представлений о механизме процесса

Для объяснения механизма реакции метатезиса олефинов Брэдшоу и сотр. [38] ввели представление о промежуточном интермедиате, представляющем собой квазиглобутановый цикл из двух молекул олефина, в котором все атомы углерода оказываются равноценно связанными с переходным металлом:



Автор работы [39] использовал эти представления применительно к раскрытию циклоолефинов:

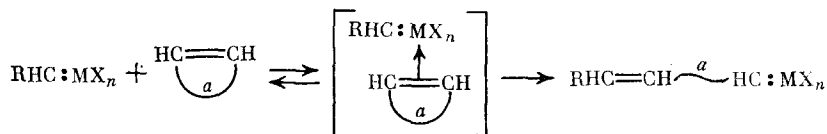


Уравнения (1) и (2) предусматривают ступенчатое протекание процесса с образованием во втором случае на начальных стадиях процесса олигомерных продуктов полимеризации циклоолефина. Эти представления, как отмечено в работе [40], находились в противоречии с тем, что в процессах полимеризации образуются высокомолекулярные продукты; это позволило авторам работы [40] высказать соображения о цепной природе процесса с участием карбеновых комплексов.

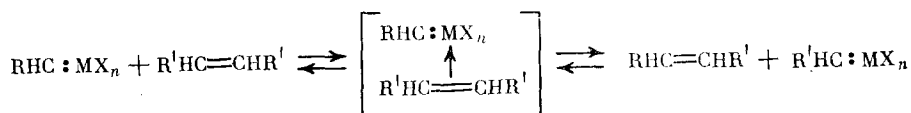
Систематические исследования [41—44] показали, что уже при малой глубине конверсии циклоолефинов (циклопентена, норборнена, циклооктена, циклооктадиена) образуются высокомолекулярные продукты. В некоторых системах характеристическая вязкость полимеров, образующихся на начальной стадии процесса, достигала 7—9. Эти результаты позволили сделать однозначный вывод о цепном характере указанного процесса [40—42, 45, 100]. Образование в некоторых случаях небольшого количества олигомеров, как будет показано ниже, обусловлено развитием обратного процесса циклодеструкции.

Возможность инициирования реакции полимеризации циклоолефинов под влиянием продуктов разложения диазосоединений, возникающих при их взаимодействии с  $\text{WCl}_6$  и  $\text{MoCl}_5$ , явилась прямым экспериментальным доказательством карбеновой природы активных центров [46, 47]. В качестве исходных диазосоединений были использованы фенилдиазометан, диазоацетат и триметилсилилдиазометан, которые каталитически разлагаются под влиянием галогенидов вольфрама и молибдена с выделением азота и образованием карбеновых комплексов.

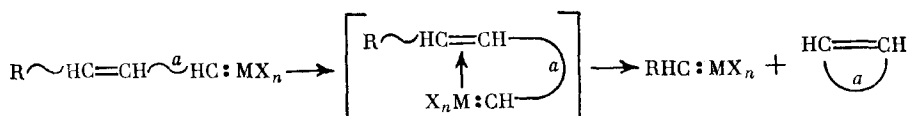
Полученные результаты послужили основанием для рассмотрения механизма процесса [40, 45]. Предлагаемая ниже схема предусматривает координацию мономера на переходном металле, содержащем карбеновую частицу и вхождение его в цепь с регенерацией карбенового комплекса:



Для метатезиса олефинов была предложена аналогичная схема:



Так как образующаяся при полимеризации циклоолефинов полимерная цепь сохраняет двойные связи, последние могут принимать участие в реакциях метатезиса. При взаимодействии растущего карбенового активного центра с двойной связью собственной цепи протекает реакция циклодеструкции, которая является источником образования циклических олигомерных молекул:



Доля этих реакций при полимеризации циклоолефинов возрастает по мере уменьшения концентрации мономера, что приводит к образованию олигомеров и к расширению молекулярно-массового распределения (ММР) полимера. На рис. 1 приведены данные, иллюстрирующие изменение ММР с глубиной процесса [48].

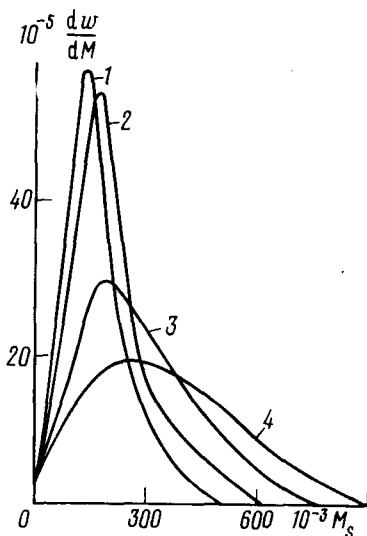


Рис. 1

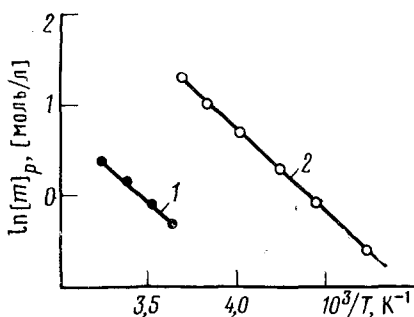


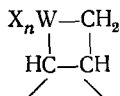
Рис. 2

Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение полимеров циклооктадиена-1,5 (ЦОД), полученных при различной глубине конверсии;  $[\text{ЦОД}] = 0,9$  моль/л;  $[\text{Al}]/[\text{W}] = 5/1$ ;  $[\text{ЦОД}]/[\text{W}] = 800/1$ ;  $20^\circ \text{C}$  в толуоле. Конверсия: 1 — 19; 2 — 25; 3 — 31; 4 — 44% [48]

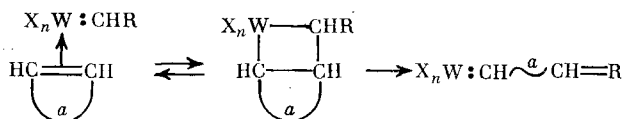
Рис. 2. Температурная зависимость равновесной концентрации мономера  $([m]_p)$  в системе цикlopентен — полипентенамер: 1 — транс-полипентенамер [65]; 2 — цис-полипентенамер [66]

Если в системе нет мономера, то, как будет показано ниже, те же катализаторы вызывают циклодеструкцию ненасыщенных полимеров в растворе. Представления о цепном характере процесса (через стадии образования карбеновых комплексов) были в дальнейшем подтверждены рядом других исследователей [49—51], и в настоящее время являются общепризнанными.

Исходя из того, что металлоциклобутановые соединения вида



инициируют реакцию раскрытия циклоолефинов, авторы ряда работ предположили, что стадия роста цепи может протекать через подобные интермедиаты [49, 51, 53—56].



Это предположение кажется нам маловероятным, поскольку скорость роста цепи на несколько порядков превышает скорость инициирования такими металлоорганическими соединениями. Кроме того, следует отметить, что распад подобных соединений при низких температурах протекает не через стадии образования карбенов [57].

В ряде работ, посвященных исследованию реакций стабильных карбеновых комплексов Ta и Nb с олефинами, постулируется образование

ТАБЛИЦА 2

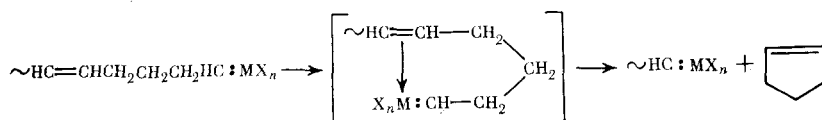
Влияние температуры и катализатора на структуру полимеров цикlopентена

Каталитическая система	<i>t</i> , °C	Содержание звеньев, %		Ссылки
		цис-	транс-	
WCl <sub>6</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH—Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub>	+20	20	80	[65]
WCl <sub>6</sub> —(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O—Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	—30	80	20	[67]
То же	0	30	70	[67]
»	+30	18	82	[67]
WCl <sub>6</sub> — тетрааллилсилан	—40	100	0	[66]
То же	0	76	24	[66]
»	+20	40	60	[66]
MoCl <sub>5</sub> —Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	+20	100	0	[5]
MoCl <sub>5</sub> —(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl) <sub>2</sub> O—Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	+20	18	82	[68]
WF <sub>6</sub> —Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>2</sub> : Al/W = 1/2	—30	85	15	[18]
Al/W = 7/1	+30	10	90	[18]

промежуточных нестабильных металлоциклобутановых частиц [58, 59]. Однако распад этих промежуточных соединений протекает по обычному пути β-элиминирования и приводит к разнообразным изомерам линейных олефинов, содержащим исходный карбеновый фрагмент. Весьма характерно, что продуктов реакции метатезиса в рассматриваемых случаях обнаружено не было [58, 22], но в ряде реакций удалось выделить металлоциклопентановый комплекс, образованный в результате циклоприсоединения двух молекул исходного олефина к соединению переходного металла [60]. Подобные металлоциклопентановые комплексы ранее также рассматривались в качестве промежуточных частиц в реакции метатезиса [61]; однако в последующих работах Грубса с сотр. [62] и Широка с сотр. [63, 64] показано, что циклопентановые производные Ta и Nb являются эффективными катализаторами селективной димеризации различных олефинов и не проявляют активности в реакции метатезиса.

Полимеризация циклоолефинов под влиянием катализаторов метатезиса представляет собой обратимый процесс, который в случае цикlopентена приводит к равновесию полимер—мономер, а других циклоолефинов — к равновесию полимер—олигомеры. Состояние равновесия при полимеризации для *транс*- и *цис*-полипентенамеров характеризуется данными рис. 2 [65, 66].

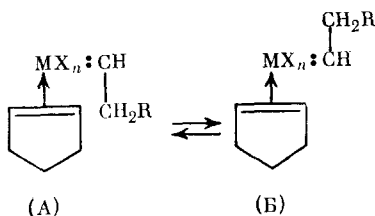
В случае *цис*-конформации звеньев в полипентенамере равновесное содержание мономера в растворе существенно выше, чем у *транс*-полипентенамера, что, по-видимому, обусловлено большей стерической вероятностью координации активного центра с двойной связью соседнего звена



Соотношение *цис*-*транс*-звеньев в полимерах циклоолефинов существенно зависит от природы каталитической системы и температуры полимеризации. В табл. 2 приведены данные, которые характеризуют микроструктуру цепи полипентенамеров, полученных в присутствии различных каталитических систем и при разных температурах.

Исходные циклоолефины в большинстве случаев характеризуются *цис*-конформацией звеньев (циклобутен, цикlopентен, норборнен, циклооктадиен, циклооктен); поэтому образование *транс*-звеньев в полимере должно быть связано с протеканием актов изомеризации. Автор работы [69] предположил, что изомеризация может быть обусловлена вращением карбенового активного центра. Энергия вращения по карбеновой связи C:M для различных карбенов, комплексно связанных с соединениями тантала, составляет 12—22 ккал/моль [70]. В системах, активных

в реакции метатезиса, эти значения могут быть существенно ниже. Наиболее вероятно, что повороты вокруг карбеновой связи C:M совершаются в момент координации мономера с переходным металлом:

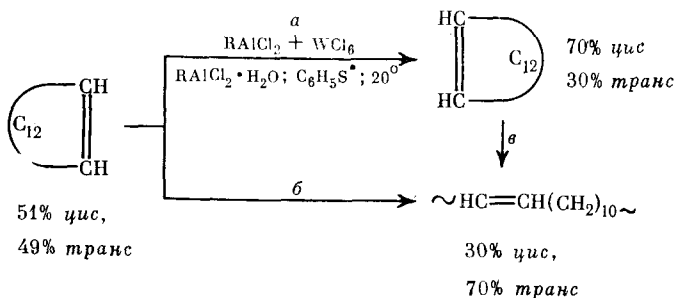


Состояние (A) приводит к *цис*-звену, состояние (B) — к *транс*-звену. Очень сильная зависимость соотношения *цис-транс*-звеньев в полипентенамере от температуры (см. табл. 2) указывает на низкую энергию активации *цис-транс*-поворотов карбенового активного центра. Подобная температурная зависимость, хотя и менее сильно выраженная, наблюдается и для других циклоолефинов.

В катализе метатезиса системами, включающими соединения вольфрама, по-видимому, принимают участие атомы W в валентном состоянии от 0 до 4—5. Примером участия нульвалентного вольфрама является инициирование полимеризации под влиянием  $(\text{CO})_6\text{W}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  [21].

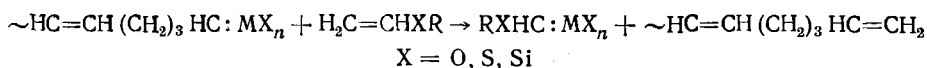
В обычных системах, содержащих  $\text{RAlCl}_2$  и  $\text{WCl}_6$ , вольфрам находится в валентном состоянии 4—5 [71]. Примером инициирования метатезиса под влиянием  $\text{Mo}^{2+}$  является система  $\text{MoCl}_2 \cdot 2\text{NO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} - \text{RAlCl}_2$  [20]. Эффективны также каталитические системы, содержащие  $\text{Mo}^{4+}$  [72]. В стабильных фишеровских карбенах валентность металла всегда равна 0 или 1, а карбеновые частицы, как правило, содержат у карбенового атома углерода один или два гетероатома (O, N, S). Эти факторы, а также наличие у атомов металла стабилизирующих лигандов (CO, фосфиновые группировки и др.), обуславливают стабильность карбеновых комплексов. Некоторые из них, как показано в работе [73] на примере комплексов хрома, могут быть использованы в реакциях метатезиса.

Поскольку скорость роста цепи сильно зависит от природы металла и окружающих его лигандов, это находит соответствующее отражение и в микроструктуре цепи; чем больше скорость роста, тем меньше доля *цис-транс*-изомеризации активного центра. *цис-транс*-Изомеризация может протекать также в полимерной цепи под влиянием компонентов каталитических систем. Так, для циклододецена, содержащего неравновесное количество молекул *цис*- и *транс*-конформации, показано [74], что он изомеризуется под влиянием катализаторов метатезиса, катионных систем, а также радикалов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^\cdot$ .

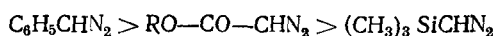


Реакция *a*, приводящая к равновесному состоянию циклододецена, протекает значительно быстрее реакции *б*. В результате в полимерной цепи, получаемой при комнатной температуре, реализуется равновесное содержание *цис-транс*-звеньев характерное для линейных олефинов.

Как и во всех других цепных процессах полимеризации, в рассматриваемых реакциях очень малые количества соединений, приводящих к образованию более стабильных карбеновых частиц, чем частицы растущей цепи, частично или полностью ингибируют полимеризацию. Так, при полимеризации циклопентена в присутствии катализаторов метатезиса очень небольшие количества винилалкиловых эфиров, винилалкилсульфидов и триметилвинилсилана полностью ингибируют полимеризацию [75—77]:

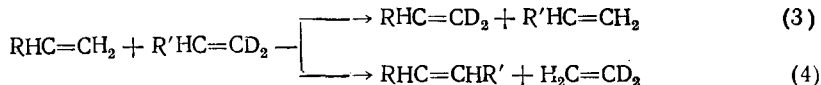


Наличие гетероатома у карбенового активного центра, как известно, приводит к стабилизации карбена, что делает энергетически невыгодным его участие в раскрытии цикла циклопентена, так как приводит к образованию более активной карбеновой частицы. Указанные соображения коррелируют с тем, что эффективность иницирования диазосоединениями падает в ряду:

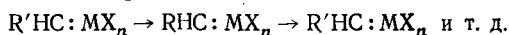


Соединение  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{matrix} \text{C} \text{N}_2$ , приводящее при распаде к образованию стабильного карбена  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{matrix} \text{C}:\text{MX}_n$  не иницирует полимеризацию [78].

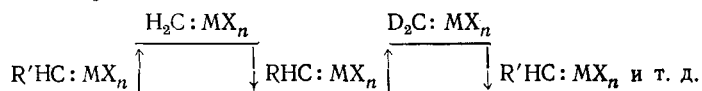
Цепной характер процесса и определяющую роль реакционной способности карбеновых частиц в его кинетике можно иллюстрировать и на примере метатезиса олефинов. Показано [79—81], что в случае  $\alpha$ -олефинов реакция вырожденного метатезиса (реакция (3)) протекает в  $10^2$ — $10^3$  быстрее, чем реакция (4).



Причина этого явления была объяснена в работах [52, 82]. Направление (3) реализуется путем попеременного обмена вторичными карбеновыми комплексами, близкими по реакционной способности



Реакция (4) может протекать только через последовательные стадии образования вторичных и первичных карбеновых комплексов:

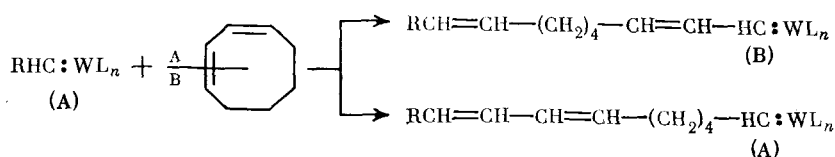


В условиях цепного процесса, в котором длина кинетической цепи достигает  $10^5$ — $10^7$ , даже малые различия в реакционной способности первичных и вторичных карбеновых комплексов приводят к сильному замедлению реакции. Эти закономерности находятся в полной аналогии со свободнорадикальными превращениями олефинов.

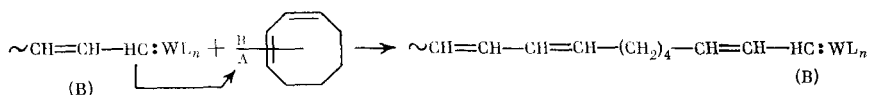
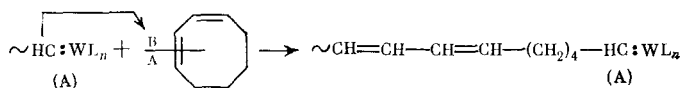
Интересный случай участия сопряженных диенов в реакции метатезиса изучен в работе [83]. Показано, что циклооктадиен-1,3 полимеризуется в присутствии системы  $\text{Cl}_4\text{W}[\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  — дибутиловый эфир; до глубины конверсии мономера 30% процесс протекал с образованием высокомолекулярного растворимого полимера. Достаточно высокая эффективность циклооктадиена-1,3 в реакции полимеризации, по-видимому, обусловлена выходом из копланарности двойных связей в его молекуле [84]. Полученный полимер содержал сопряженные диеновые группы, которые, в отличие от исходного мономера, легко вступали в реакцию Дильса—Альдера, давая реакционноспособные аддукты.

При полимеризации циклооктадиена-1,3, в отличие от циклоолефинов и несопряженных циклодиенов, возможно образование двух разных ти-

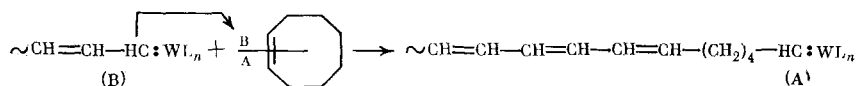
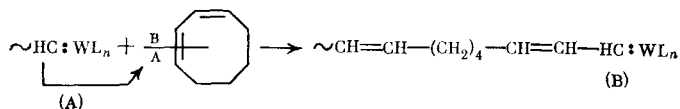
пов карбеновых центров, различающихся по своей реакционной способности [83]:



При росте цепи по типу «голова—хвост» должен образовываться полимер, содержащий регулярно чередующиеся диеновые последовательности. В этом случае каждый раз после присоединения очередной молекулы циклооктадиена-1,3 происходит регенерация активного центра того же типа (А или В):



Однако присутствие в полимерах циклооктадиена-1,3 наряду с диеновыми также триеновыми и изолированными связями  $\text{—C=C—}$  указывает на протекание взаимных переходов несопряженного карбенового центра (А) в сопряженный с двойной связью карбеновый центр (В):



Переход несопряженного карбенового центра в более стабильный сопряженный центр  $(\text{A}) \rightarrow (\text{B})$  энергетически выгоднее, что приводит к преимущественному образованию в полимере диеновых последовательностей.

В работе [48] исследованы молекулярно-массовые характеристики и ММР полимеров циклооктадиена-1,5 и показано, что до глубины полимеризации, равной 35%, молекулярная масса полиоктадиенамера линейно растет с конверсией; это согласуется с механизмом роста на живых цепях. Из рис. 1 видно, что образующиеся полимеры первоначально имеют узкое молекулярно-массовое распределение с коэффициентом полидисперсности  $1,25 \div 1,30$ . Равенство найденных значений коэффициентов полидисперсности ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx \overline{M}_z/\overline{M}_w$ ), а также форма кривых ММР подтверждают тот факт, что исследованные полимеры циклооктадиена-1,5 (полиоктадиенамеры) имеют молекулярно-массовое распределение, близкое к распределению Пуассона.

Аналогичные результаты найдены для образцов полипентенамера, полученных на системе  $\text{Cl}_2\text{Mo(стеарат)}_2 - \text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , как показано в работе [86]. Это свидетельствует о безобрывном характере процесса полимеризации в присутствии указанных систем. Следует отметить, что в реакции полимеризации участвует очень малое количество активных центров, в которых карбеновые частицы стабилизированы за счет координации с атомом переходного металла. Для ряда других каталитических систем наблюдается широкое ММР в начальной стадии процесса, что может быть связано как с малой скоростью стадии иницирования [87, 88], так и с обрывом цепи.



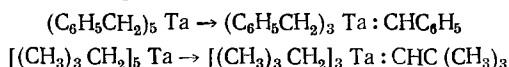
Обрыв цепи в реакции метатезиса, как и в случае типичных циглеровских катализаторов, может происходить вследствие присутствия в реакционных системах различных примесей (воды, спиртов и т. д.). Однако полный обрыв цепного процесса метатезиса возможен также за счет побочных реакций, ведущих к гибели карбеновой частицы. Сюда относятся, например, реакции внедрения по связям C—H, C—C, C=C (образование циклопропановых группировок) и другие характерные для свободных карбенов реакции.

В работе [89] получен нестабильный карбеновый комплекс  $(\text{CO})_5\text{W} : \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , который, реагируя в момент образования с различными  $\alpha$ -

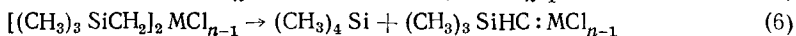
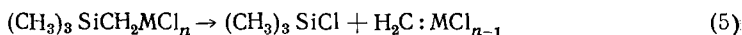
или  $\beta$ -олефинами, давал с выходом до 98% циклопропановые производные. Аналогичная реакция циклопропанирования описана для стабильных карбеновых комплексов Cr и Fe [90, 91]. Указанная реакция, несомненно, является одним из возможных вариантов обрыва цепи при метатезисе, что впервые было отмечено в работе [40]. Авторы работы [92] на основании квантовохимических расчетов различных промежуточных состояний карбеновых комплексов вольфрама, молибдена и хрома пришли к выводу о том, что в случае хрома этот путь обрыва является доминирующим и что этим объясняется малая активность хрома в реакциях метатезиса.

## 2. Генерирование карбеновых активных центров при распаде металлорганических соединений переходных металлов

Наименее ясным оставался вопрос о путях образования карбеновых активных центров, инициирующих реакцию метатезиса. Поскольку в системах метатезиса первичный акт всегда приводит к образованию металлорганического соединения, то источником карбенов может служить только распад этого соединения. В работах Широка и др. [93—95] показано, что при распаде пентабензилтантала и пентанеопентилтантала образуются стабильные карбеновые частицы:



Наиболее подробно пути возникновения карбеновых частиц при распаде в момент образования различных металлорганических соединений переходных металлов изучены в работах [97—99, 101]. Система  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li} - \text{WCl}_6$  оказалась эффективной для полимеризации циклопентена при температуре до  $-78^\circ\text{C}$ . При взаимодействии  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  с галогенидами вольфрама и других переходных металлов в отсутствие мономера реакция может протекать по следующим основным направлениям:



Реакция (5) приводит к образованию метиленового карбена; доля этой реакции может быть оценена по выходу  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ . Долю реакции (6) можно оценить по выходу  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , поскольку было показано, что в продуктах реакции при проведении ее в пердегтерированном растворителе не наблюдалось образования  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{D}$ . Экспериментальные данные приведены в табл. 3. Эти вопросы были ранее более подробно рассмотрены в работе Долгоплоска [15].

При использовании галогенидов металлов (W, Mo, Ta, Re, Nb) образуется значительное количество метиленовых частиц, наиболее активных в инициировании реакций метатезиса. Образование во всех случаях значительного количества тетраметилсилана указывает на роль карбенов типа  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ , которые так же, как показано для случая распада  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHN}_2$ , участвуют в инициировании реакции метатезиса, но с

ТАБЛИЦА 3

Состав продуктов взаимодействия  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li}$  с  $\text{MCl}_n$ 

$\text{MCl}_n$	$\text{RLi}/\text{MCl}_n$ , моль/моль	Выход, % от теоретического			Общий баланс групп, %	Ссылки
		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$\text{R}-\text{R}^*$		
$\text{WCl}_6$	1,0	17	31	—	90	[98]
$\text{WCl}_6$	2,0	23	23	—	95	[16]
$\text{MoCl}_5$	2,0	31	10	14	86	
$\text{TaCl}_5$	0,5	43	10	Следы	96	[16]
$\text{TaCl}_5$	1,0	35	12	Следы	93	[16]
$\text{ReCl}_5$	0,5	7	9	81	105	[102]
$\text{ReCl}_5$	1,0	20	5	55	100	[102]

\* Продукт рекомбинации.

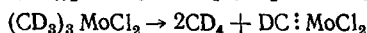
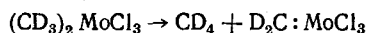
ТАБЛИЦА 4

Состав продуктов взаимодействия бензилмагнийхлорида с галогенидами металлов в этиловом эфире при 20° С

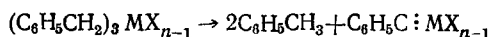
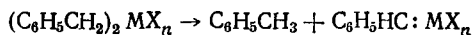
$\text{MCl}_n$	$\text{RMgCl}/\text{MCl}_n$ , моль/моль	Выход, % от теоретического				Ссылки
		толуол	этильбен	толан	дибензил	
$\text{MoCl}_5$	3	14—16	0,8—1,5	0,3—0,7	25—27	[104]
$\text{WCl}_6$	4	17,7	0,5	0	19,1	[103]
$\text{ReCl}_5$	3	22—27	1,7—2,0	0	18—20	[103]

меньшей эффективностью. В общий баланс групп входит удвоенное количество найденного  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  и групп, входящих в состав продуктов  $\text{R}-\text{R}$ .

В случае системы  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{Li}-\text{WCl}_6$  превалирует реакция образования метиленового карбена (до 50% от общего количества прореагировавших групп [98]). Аналогичным образом протекает распад тридейтерометильных производных вольфрама и молибдена в дибутиловом эфире [101]. Главными продуктами распада являются  $\text{CD}_3\text{CD}_3$ ,  $\text{CD}_2=\text{CD}_2$  и  $\text{CD}_4$ . Выход последнего в случае  $\text{MoCl}_5$  составляет 60—70 мол.%, что указывает на протекание реакции также в сторону образования карбинов:

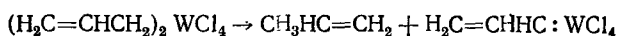


В продуктах взаимодействия были найдены карбеновые, карбиновые и карбидные частицы, связанные с металлом. Для всех приведенных выше галогенидов металлов реакция аналогичным образом протекает и с бензилмагнийхлоридом в диэтиловом эфире при 20° С [104]. Долю карбеновых частиц можно оценить по выходу толуола, поскольку при проведении реакции в пердейтеродиэтиловом эфире не наблюдалось получения заметных количеств  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$ .



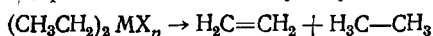
В табл. 4 приводится состав продуктов реакции.

Таким образом, карбеновый путь распада характерен не только для соединений металлов, применяемых в реакциях метатезиса, но и для многих других переходных металлов, широко применяемых в гетерогенном и гомогенном катализе. В системе тетрааллилсилан —  $\text{WCl}_6$  [105, 106], рекомендованной для получения *цис*-полипентенамера полимеризацией циклопентена при —30° С, реакция приводит к выделению значительных количеств пропилена:

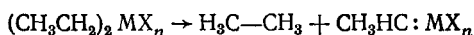


Иницирование полимеризации циклопентена, по-видимому, осуществляется винилкарбеновым комплексом. Обычно каталитические системы со-

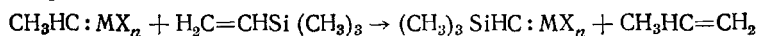
стоят из алкильных производных алюминия или олова и галогенидов вольфрама и молибдена. Алкильные производные переходных металлов, как хорошо известно, распадаются по пути  $\beta$ -элиминирования:



Пока нет прямых путей изучения доли  $\alpha$ -распада в указанных системах, ведущих к образованию карбеновых активных центров. Однако, проведенные экспериментальные исследования показали, что в рассматриваемых системах протекает также и  $\alpha$ -распад:



При проведении реакции с  $\text{WCl}_6$  и  $\text{MoCl}_5$  в присутствии триметилвинилсилана наблюдалось образование заметных количеств пропилена [107, 108]. В связи с тем, что присутствие атома кремния у карбенового активного центра сильно стабилизирует его, становится энергетически выгодной реакция передачи цепи,



Полученные данные лишь качественно иллюстрируют протекание реакций  $\alpha$ -распада, так как образующиеся при этом карбены в основном исчезают за счет побочных реакций с растворителем, а в полимеризации участвует лишь небольшая доля карбенов, стабилизированных за счет координации с переходным металлом.

Анализируя природу связи переходный металл — карбен, авторы работы [92] пришли к выводу о том, что она существенно зависит от валентного состояния металла. Квантовохимический расчет показывает, что эта связь имеет ковалентный характер для комплексов переходных металлов в более высокой степени окисления, и в основном координационный (с низким барьером вращения) — для более восстановленных форм металла, например в случае комплекса  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TaCH}_2(\text{CH})_3$  [22, 70].

## II. ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТАТЕЗИСА

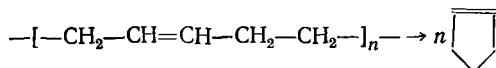
### 1. Изучение процесса циклодеструкции полиалкенамеров

Впервые в работах [109—111] было показано, что *цис*-полибутадиен в растворах быстро подвергается деструкции под влиянием катализаторов метатезиса при комнатной температуре. Цепной характер этого процесса был доказан в работе [112] путем проведения реакции в разбавленном (1%-ном) растворе *цис*-полибутадиена в присутствии минимальных количеств катализатора. В этом случае карбеновые активные центры возникают только на отдельных полимерных молекулах, и вследствие малой концентрации полимера в основном развиваются внутримолекулярные реакции передачи цепи. Исследование продуктов реакции показало неизменность ММР высокомолекулярного полибутадиена при одновременном наличии в системе олигомерных продуктов, образующихся при распаде отдельных молекул полибутадиена. Таким образом, этот процесс, протекающий при комнатной температуре, имеет такой же цепной характер, как и процессы радикальной деполимеризации полистирола и полиметилакрилатов при высоких температурах. В последних двух процессах преимущественно образуется исходный мономер, а в реакциях метатезиса — циклические олигомерные продукты, возникающие за счет передачи цепи с разрывом.

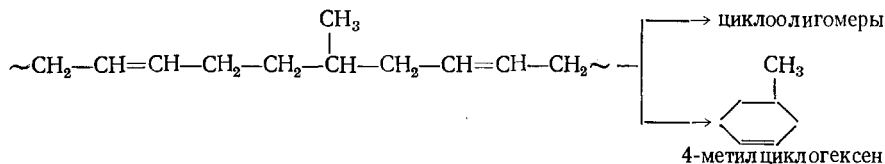
В некоторых случаях реакция деструктивной циклизации полиалкенамеров приводит к образованию циклоолефинов, что показано для полипентенамера [65] и чередующегося сополимера пропилена с бутадиеном [113].

В работах [87, 88] изучен процесс деструктивной циклизации полипентенамера и характер изменения ММР под влиянием каталитической

системы  $WCl_6$  — тетраметилдисилациклобутан, активной в реакциях метатезиса линейных олефинов. Деструкцию полипентенамера (72—83% *транс*-звеньев) проводили при 20° С и при концентрации полимера, ниже равновесной концентрации мономера для данной температуры (равной 0,88 моль/л для случая образования *транс*-полипентенамера). В этих условиях деструкция проходит со 100%-ной конверсией полипентенамера в циклопентен:



Деструкция чередующегося сополимера бутадиена с пропиленом под влиянием системы  $Cl_4W[OCH(CH_2Cl)_2]_2-AlC_2H_5Cl_2$  протекает с образованием циклоолигомеров, превращающихся затем в 4-метилциклогексен (выход свыше 90%) [113, 160]:



В остальных случаях деструкция ненасыщенных полимеров приводит к циклическим олигомерным продуктам. Деструктивная циклизация линейного *цис*-полибутадиена и *цис*-полиоктадиенамера на вольфрамсодержащих катализаторах сопровождается заметной *цис-транс*-изомеризацией двойных связей (табл. 5).

Использование молибденсодержащей системы  $MoCl_5(\text{стеарат})_2-(C_2H_5)_2AlCl$  позволяет осуществлять глубокую деструкцию *цис*-полибутадиена с сохранением *цис*-конфигурации двойных связей в циклоолигомерах. Через 15—20 мин после начала реакции молекулярная масса полибутадиена уменьшается в ~100 раз, причем система быстро достигает состояния, близкого к равновесному, о чем свидетельствует постоянное значение молекулярной массы (характеристической вязкости  $[\eta]$ ) после добавления новой порции катализатора. Исследование полидисперсности полученных циклоолигомеров бутадиена указывает на широкое ММР конечных продуктов ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 4$ ).

Деструкция *цис*-полиизопрена в разбавленных растворах в углеводородах протекает со значительно меньшей скоростью [115]. В связи с высокой чувствительностью полимера к катионным реакциям, обусловленным наличием в системе галогенидов вольфрама и алюминийалкилгалогенидов, процесс проводят в присутствии электронодонора (анизола и др.). Метатезисная система  $W[OCH(CH_2Cl)_2]_2Cl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$  — анизол (при соотношении  $Al:W:AN=5:1:5$ ) обладает чрезвычайно высокой стабильностью и активна в течение нескольких суток. Деструктивная циклизация полиизопрена позволяет получать олигомеры с содержанием *цис*-звеньев свыше 97% и ненасыщенностью связей, соответствующей теоретической;  $[\eta]=0,3$  при начальной  $[\eta]=5,9$  ( $\bar{M}_v=1,07 \cdot 10^6$ ).

Как уже отмечалось ранее, процесс деструктивной циклизации полиалкенамеров протекает при полимеризации циклоолефинов одновременно с реакцией роста цепи. В работах [113, 114] показано, что падение молекулярной массы полимера в ходе полимеризации циклооктадиена-1,5 при начальной концентрации мономера 8 масс.% происходит особенно быстро после израсходования мономера. Образующиеся циклоолигомеры ( $[\eta]=0,22$ ) характеризуются широким ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=4 \div 5$ ).

Установлено, что концентрация циклоолигомеров растет в течение времени [116], причем состояние равновесия зависит от начальной концентрации двойных связей в системе [114]. Для циклоолигомеров циклооктадиена-1,5 и циклооктена в работе [117] найдены равновесные концентрации и определены стандартные энтропии их образования.

Таким образом, применение катализаторов метатезиса позволило, осуществить внутримолекулярные реакции циклизации, считавшиеся ра-

Деструктивная циклизация *цис*-полиалкенамеров в растворах при 20° С

Катализатор	с, масс. %	τ, мин	Исходный полимер		Олигомеры		α, %		Ссылки
			$\overline{M}_n$	$[\eta]$ , дл/г	$\overline{M}_n$	$[\eta]$ , дл/г	α <sup>п</sup> , %	α <sup>о</sup> , %	
Полибутадиен									
WCl <sub>6</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>	4	20	127 000	—	3 400	—	92	—	[109]
То же	8	25	220 000	—	9 000	—	92	—	[109]
»	8	30	220 000	—	10 000	—	92	—	[109]
MoCl <sub>3</sub> (стеарат) <sub>2</sub> — (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	10	15	200 000	—	3 680	—	92	92	[108]
То же	10	75	200 000	—	1 400	—	92	91	[108]
WCl <sub>4</sub> (OR) <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>	8	20	—	2,5	—	0,24	95	82	[114]
То же+Δ	8	40	—	2,5	—	0,17	95	47	[114]
Полиоктадиенамер									
WCl <sub>4</sub> (OR) <sub>2</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>	8	3	—	2,0	—	0,30	85	60	[114]
То же	8	30	—	2,0	—	0,24	85	55	[114]
То же+Δ	8	68	—	2,0	—	0,20	85	30	[114]
Полиизопрен *									
WCl <sub>4</sub> (OR) <sub>2</sub> — (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl—ани- зол	6	12	—	5,9	—	0,95	97	97	[115]
То же	6	24	—	5,9	—	0,75	97	97	[115]
»	6	120	—	5,9	—	0,39	97	97	[115]

Обозначения: с — концентрация полимера; α<sup>п</sup> и α<sup>о</sup> — содержание *цис*-звеньев в полимере и олигомере соответственно; Δ — новая порция катализатора.

\* Для процессов деструкции полиизопрена время приведено в часах.

нее характерными только для поликонденсационных процессов. Авторы работы [118] впервые теоретически рассмотрели равновесие цикл — линейная цепь и указали на возможность получения макроциклических полимеров в условиях близких к критической концентрации раствора. Исследования гидродинамических свойств растворов полиоктадиенамера по сравнению с линейным 1,4-полибутадиеном позволили сделать вывод о присутствии в полимерах циклооктадиена-1,5 макроциклов [48]. К аналогичному выводу пришел автор работы [154] на основании гель-хроматографического анализа образцов высокомолекулярного полипентенамера.

## 2. Деструкция полиалкенамеров в присутствии линейных олефинов

Сометатезис полиалкенамеров с линейными олефинами позволяет более глубоко осуществлять процесс деструкции с целью получения низкомолекулярных линейных олигомеров.

Низкомолекулярные *цис*-олигомеры изопрена [115] впервые были получены деструкцией высокомолекулярного *цис*-полиизопрена на системе Cl<sub>4</sub>W[OSn(CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>—Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl — анизол в присутствии линейных олефинов (табл. 6). Характерным является образование олигомеров с наиболее вероятным молекулярно-массовым распределением и небольшая потеря ненасыщенности, обусловленная присутствием в олигомерах остатков олефинов C<sub>9</sub>—C<sub>19</sub> в виде концевых групп.

В цикле работ [119—121] хроматографически исследованы продукты деструкции 1,4-полибутадиена, протекающей в присутствии октена-4 и додецена-6 под влиянием катализатора WCl<sub>6</sub>—Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>. Получены олигомеры общей формулы R=[CH—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—CH]=R, где R —

Некоторые свойства олигомеров, полученных сомататезисом *цис*-полиизопрена с  $\alpha$ -олефинами  $C_9-C_{12}$  на системе  $Cl_4W(OR)_2-Al(C_2H_5)_2Cl$  — анизол ( $Al : W : AH = 5 : 1 : 5, 20^\circ C$ )

[ $\eta$ ]*, дЛ/г	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\alpha$ **, % Потеря ненасыщенности, %	Содержание звеньев, %		
					<i>цис</i> -	3,4-	<i>транс</i> -
0,15	8 390	4160	2,01	6	95	3	2
0,16	11 450	5000	2,23	8	96	3	1
0,12	6 200	3100	2,00	7	94	3	3

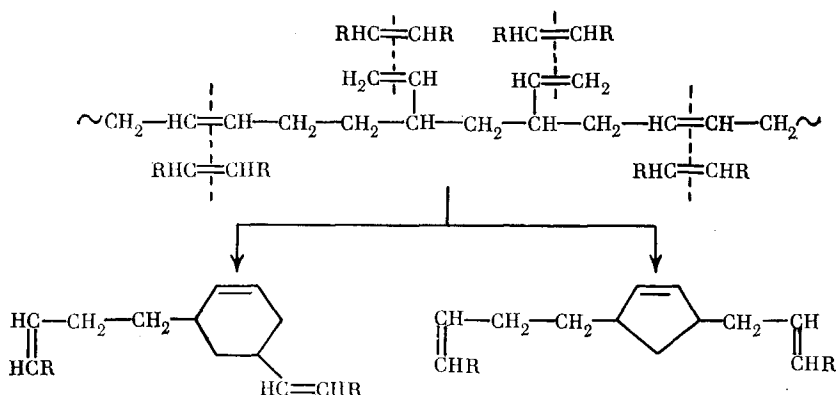
\* Начальная вязкость [ $\eta$ ]=5,9.

\*\* Потеря ненасыщенности.

остаток симметричного олефина, а  $n = 1 \div 4$ . Функция окончательного молекулярно-массового распределения линейных продуктов сомататезиса полиалкенамеров с олефинами была получена в работе [122] и представляет собой один из вариантов статистического распределения Шульца—Флори.

Деструкция модифицированных каучуков [126—128] протекает не так гладко и, как правило, с низким выходом олигомерных продуктов. В работах [123, 124] проведен сомататезис частично гидрированного 1,4-*цис*-полибутадиена, являющегося удачной моделью сополимера этилена с бутадиеном, с октенем-4 на системе  $WCl_6-Sn(CH_3)_4$ . Анализ состава низкомолекулярных продуктов позволил сделать вывод в пользу статистического характера гомогенного гидрирования, тогда как при гетерогенном каталитическом гидрировании наблюдалось образование блочных структур.

Деструкция сшитых каучуков с целью выяснения их структуры была изучена в работах [125, 123] и [129, 130]. Исследования деструкции слабо сшитого 1,4-*цис*-полибутадиена в присутствии гексена-3 проведены в работе [130] в широком диапазоне температур и соотношений компонент каталитической системы  $WCl_6-Al(C_2H_5)_2Cl_2$  с целью выявления оптимальных условий процесса. Интересный результат получен в работе [131], где показана возможность получения моно- и дизамещенных циклопентенов и циклогексенов путем сомататезиса полибутадиенов с высоким содержанием 1,2-звеньев с различными олефинами. Реакция протекает в присутствии каталитической системы  $WCl_6-Sn(C_2H_5)_4-(C_2H_5)_2O$  по схеме:



причем в случае применения гексена-3 образуется также бутен-1, являющийся продуктом сомататезиса винильных групп с исходным олефином [132].

### III. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ МЕТАТЕЗИСА ЦИКЛООЛЕФИНОВ

#### 1. Термодинамика раскрытия циклоолефинов

Характерной особенностью процессов полимеризации большинства циклоолефинов под влиянием катализаторов метатезиса являются малые тепловые эффекты, что позволяет проводить реакцию в растворах высокой концентрации и в массе мономера. Тепловой эффект реакции зависит от энергии напряжения исходного циклоолефина, обусловленной искажением основных валентных углов углерод-углеродных связей и деформацией за счет взаимодействия валентно-несвязанных атомов.

В настоящее время не для всех циклоолефинов получены данные, позволяющие судить об энергиях напряжения их циклов. В определенной степени теплоты гидрирования циклоолефинов отражают величину напряжения цикла. Показано, например, что теплоты гидрирования *транс*- и *цис*-циклооктена равны 134,8 и 98,1 кДж/моль соответственно [133], что указывает на большее напряжение цикла *транс*-изомера. Теплота гидрирования бицикло[2,2,1]гептена-2 (норборнена) весьма высока и составляет 138,4 кДж/моль [133].

Для циклоолефинов  $C_5$  и  $C_6$  энергия напряжения цикла должна быть минимальной. Для этих мономеров вследствие малых величин энтальпий раскрытия цикла равновесие сильно смещено в сторону мономера. В ряде работ определены величины  $\Delta H_n$ ,  $\Delta S_n^0$  и  $G_n^0$  для процессов полимеризации: циклопентен(ж)  $\rightarrow$  *транс*-полипентенамер (в.э.) [134] и циклопентен(ж)  $\rightarrow$  *цис*-полипентенамер (в.э.) [135] и оценены величины предельных температур этих переходов (305 и 350 К соответственно [135]).

Авторы работ [136, 137] определили термодинамические параметры переходов циклоолефин  $\rightarrow$  полиалкенамер для некоторых других циклоолефинов: циклогексена, циклооктена и циклооктадиена-1,5. Для последнего мономера энтальпия полимеризации определена также в работе [138].

В табл. 7 приведены стандартные значения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса для процессов полимеризации некоторых циклоолефинов, опубликованные до настоящего времени. Можно видеть, что переход циклогексен(ж)  $\rightarrow$  полигексенамер (в.э.) термодинамически невозможен при комнатной температуре; однако значение положительной энергии Гиббса  $\Delta G_n^0 = +6,2$  кДж/моль невелико и не исключает в принципе возможность метатезисного раскрытия цикла циклогексена с обра-

ТАБЛИЦА 7

Термодинамические параметры процесса полимеризации циклоолефинов  
в массе (298,15 К; 101,325 кПа)

Мономер]	Физическое состояние мономера и полимера *	$-\Delta H_n$ , кДж/моль	$-\Delta S_n^0$ , Дж/моль	$-\Delta G_n^0$ , кДж/моль	Ссылки
Циклопентен**	—	18,4	62,3	—	[65]
Циклопентен***	—	15,5	67,7	—	[66]
Циклопентен	ж; <i>цис</i> -в. э.	15,4	51,8	0,27	[134, 135]
Циклопентен	ж; <i>транс</i> -в. э.	18,1	51,8	2,56	[134, 135]
Циклогексен	ж; <i>цис</i> -в. э.	—	31,0	-6,2	[136]
Циклогексен	ж; <i>транс</i> -в. э.	-(1÷3)	28,0	-7,2	[136]
4-Метилциклогексен	ж; ж	-1,2	49,0	-15,8	[136]
Циклооктен	ж; к	29,8	51,4	14,5	[137]
Циклооктен	ж; в. э.	13,1	-2,9	14,0	[137]
Циклооктадиен-1,5	ж; в. э.	36,6	29,4	27,8	[137]

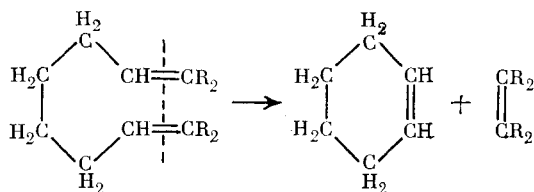
\* Сокращения: ж — жидкий, к — кристаллический; в. э. — высокоэластический.

\*\* Приведено значение для перехода циклопентен  $\rightarrow$  *транс*-полипентенамер при полимеризации в растворе.

\*\*\* Приведено значение для перехода циклопентен  $\rightarrow$  *цис*-полипентенамер при полимеризации в растворе.

зованием кристаллического полимера. Имеющиеся в литературе сообщения о попытках полимеризации циклогексена на катализаторах метатезиса свидетельствуют, что до настоящего времени полигексенамер не был получен.

Обработка катализаторами метатезиса несопряженных 1,7-октадиенов вызывает внутримолекулярную реакцию замыкания цикла и приводит к образованию циклогексена [139—141]:



R = H, D

В работе [142] показано, что эта реакция протекает с количественным выходом и селективностью, близкой к 100%. Аналогичным образом получен несопряженный циклический диен—циклогексадиен-1,4 при метатезисе линолевых и линоленовых эфиров, выделенных из природных масел [143].

В работе [136] определены термодинамические параметры полимеризации с раскрытием цикла 4-метилциклогексена, причем показано, что его полимеризация термодинамически запрещена для любых фазовых состояний вплоть до 0 К. Действительно, в работе [160] установлено, что чередующийся сополимер бутадиена с пропиленом полностью разрушается до 4-метилциклогексена под действием катализаторов метатезиса.

Для таких циклоолефинов как *цис*-циклооктен и *цис*, *цис*-циклооктадиен-1,5 (табл. 7) напряжение цикла достаточно велико, и равновесная концентрация мономера при обычных температурах невысока.

## 2. Синтез полимеров и олигомеров циклоолефинов

Реакция метатезиса циклоолефинов позволяет получать полимеры, которые не могли быть получены известными ранее методами полимерной химии. Среди всех известных в настоящее время полимеров циклоолефинов наибольшее техническое значение приобретают полимеры циклопентена, норборнена и циклооктена.

Полипентенамер, имеющий преимущественно *транс*-конфигурацию двойных связей, получают полимеризацией циклопентена под влиянием катализаторов метатезиса на основе соединений вольфрама, например,  $\text{WCl}_6 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [5] и  $\text{WCl}_6 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  [65] при комнатных температурах. Полимер с высоким содержанием *транс*-звеньев получен также при использовании гексафторидов вольфрама в сочетании с  $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$  [18]. При полимеризации циклопентена в присутствии системы  $\text{WCl}_6 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , модифицированной введением перекиси бензоила, содержание *транс*-звеньев достигает 90% [144]. Температура плавления *транс*-полипентенамера (80% *транс*-звеньев) лежит вблизи комнатной; этот полимер способен к вынужденной кристаллизации при растяжении, приводящей к самоупрочнению резин [145, 146].

*цис*-Полипентенамер, описанный в работе [5], был получен на молибденсодержащем катализаторе  $\text{MoCl}_5 - \text{AlEt}_3$ . Позднее авторы работы [18] сообщили о синтезе полипентенамера с содержанием *цис*-звеньев до 85% при использовании гексафторидов вольфрама и температуре полимеризации, равной  $-30^\circ\text{C}$ . Эффективная система для катализа *цис*-полимеризации циклопентена, предложенная в работе [66], состоит из комбинации  $\text{WCl}_6$  с тетрааллилсиланом и обеспечивает при  $-30^\circ\text{C}$  получение полипентенамера, содержащего 98% *цис*-звеньев. Полученный *цис*-полипентенамер имеет самую низкую для полиуглеводородов температуру



стеклования  $T_{ст} = -114^{\circ}\text{C}$ , и весьма малую скорость кристаллизации при низких ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) температурах [35, 144]. Этот эластомер представляет собой один из наиболее морозостойких каучуков.

Полимер норборнена — полинорборнен, первый представитель группы полимеров бициклоолефинов, также находит практическое применение. Выпускаются маслонеполненные резины (до 400 масс.%) на его основе, применяемые в качестве виброгасящих материалов [96, 85]. Полимеризация этого наиболее реакционноспособного циклоолефина с раскрытием цикла может быть осуществлена практически на любом катализаторе метатезиса [17, 147], включая титансодержащие каталитические системы [3]. Полученные полимеры смешанной *цис/транс*-конфигурации (43/57) имеют аморфную структуру и  $T_{ст} = 54^{\circ}\text{C}$  [148].

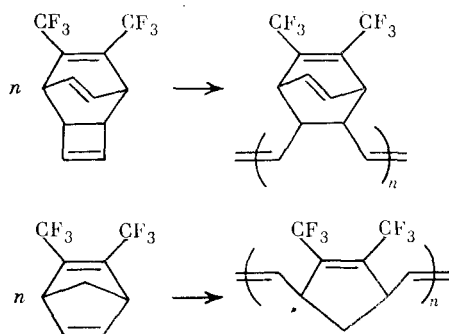
*транс*-Полиоктенамер — кристаллический полимер с  $T_{пл} = 62^{\circ}\text{C}$ , содержащий 90% *транс*-звеньев [6], получают полимеризацией циклооктена на системе  $\text{WCl}_6\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ . Полиоктенамер с  $T_{пл} = 58^{\circ}\text{C}$ , имеющий 65% *транс*-звеньев, получен на системе  $\text{WCl}_6\text{—Al}(\text{изо-Bu})_2\text{Cl}$  [150]. Этот полимер может представлять интерес для изготовления биодegradуемых пленочных материалов. Перспективным в практическом отношении является и его *цис*-изомер [151]. Этот эластомер вследствие относительно малого содержания  $\alpha$ -метиленовых групп у двойных связей значительно более стоек к окислению по сравнению с каучуками на основе бутадиена и изопрена. Недостатком *цис*-полиоктенамера является высокая скорость кристаллизации. Однако его способность к кристаллизации может быть заметно снижена введением *транс*-звеньев. Так, полиоктенамеры, содержащие ~30% *транс*-звеньев, не кристаллизуются вплоть до  $-100^{\circ}\text{C}$  [152].

Полимеризация циклооктадиена-1,5 обеспечивает возможность получения полимеров (аналогов 1,4-полибутадиена), не содержащих боковых винильных групп; однако образование в ходе полимеризации олигомерных продуктов [100, 149] делает этот процесс неперспективным с практической точки зрения.

На основе сополимеров циклооктадиена-1,5 с циклооктеном могут быть получены различные каучуки, в том числе некристаллизующиеся. Эти направления не получили технического развития в связи с отсутствием производства указанных циклоолефинов в достаточном количестве. Процессы сополимеризации различных циклоолефинов подробно изучены в работах [148, 150, 153].

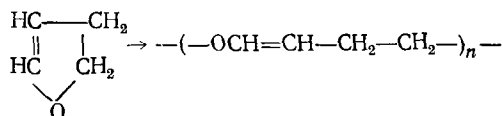
Модификация готовых каучуков может быть осуществлена путем их сометатезиса с циклоолефинами, содержащими функциональные группы, или сополимеризацией обычных и функционально-замещенных циклоолефинов. Так, осуществлена [155] сополимеризация *экзо*-аддукта циклопентадиена с малеиновым ангидридом с циклопентеном и получен полимер, содержащий ангидридные группы. Интересно, что *эндо*-аддукт не проявлял каталитической активности в реакции метатезиса.

В работах [156, 157] получены полимеры фторсодержащих циклоолефинов:

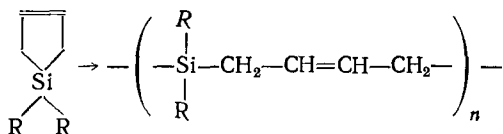


Показано [73], что для 2,3-дигидрофурана можно провести полимеризацию с раскрытием цикла на стабильных фишеровских карбенах хро-

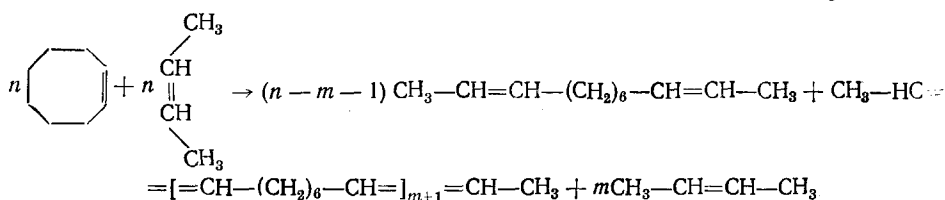
ма  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CPh}_2$  и  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Ph}$ :



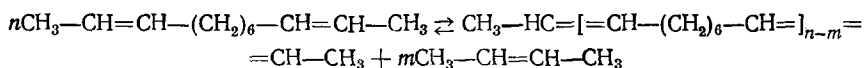
Еще раньше сообщали о полимеризации диалкилсилациклопентена с раскрытием цикла на катализаторах метатезиса [158]:



Процесс сомататезиса циклических и линейных олефинов, так же как и реакция деструкции ненасыщенных полимеров в присутствии линейных олефинов, являются реакциями одного типа и могут быть использованы для получения линейных ненасыщенных олигомеров. Линейные олефины в этом случае являются эффективными передатчиками цепи, сравнимыми по реакционной способности с циклоолефинами. В работе [159] изучен процесс сомататезиса циклопентена и циклооктена с *цис*- и *транс*-бутеном-2 и *транс*-октеном-4 под влиянием системы  $\text{WCl}_6$  — тетраметилдидсилациклобутан при стехиометрическом соотношении олефинов. Реакция сомататезиса завершалась с количественным выходом линейных олигомеров. Отношение констант скорости реакций передачи цепи на линейный олефин к константам скорости роста составляло 0,16 (циклооктен — *транс*-октен), 0,48 (циклооктен — *транс*-бутен-2) и 0,82 (циклооктен — *цис*-бутен-2), что свидетельствует о почти одинаковой реакционной способности *цис*-бутена-2 и циклооктена. В последнем случае при эквимольных количествах циклооктена и *цис*-бутена-2 образуется в основном линейный додекадиен-2,10 и небольшое количество олигомеров [115]:



Удаление равновесного количества бутена-2 приводит к росту молекулярной массы линейных олигомеров по типу метатезисной поликонденсации:



Эта реакция протекает через стадии цепного механизма и носит в то же время основные черты равновесной поликонденсации. Определение константы равновесия дало очень малую величину, равную  $1,3 \cdot 10^{-3}$ , что указывает на практически полный сдвиг равновесия влево. Тем не менее при условии тщательного удаления из реакционной массы низкомолекулярного продукта (бутен-2) удастся получать олигомеры с  $\bar{M}_n = 20000$ .

Получение олигомеров циклооктадиена-1,5 и циклооктена путем их сомататезиса с октеном-1, пропиленом, пентеном-1, гексеном-1, гептеном-1 описано в работе [152]. Применение высших  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_9\text{---C}_{12}$  позволяет одновременно регулировать степень ненасыщенности получающихся олигомеров. Таким путем из циклопентена получены продукты, степень ненасыщенности которых близка к растительным маслам [160].

Реакция сомататезиса полибутадиена и полиизопрена с олефинами несомненно представляет интерес как новый метод получения олигомерных продуктов. Процесс протекает при комнатной температуре и приводит к образованию низкомолекулярных *цис*-олигомеров изопрена и

олигомеров бутадиена смешанной структуры. В отличие от процесса деструктивной циклизации, в последнем случае олигомерные продукты характеризуются экспоненциальным равновесным распределением ( $M_w/M_n \approx 2$ ) [115]. Использование катализаторов метатезиса открывает также возможность осуществления деструкции гелей полибутадиена и полиизопрена с переводом продуктов деструкции в раствор.

\* \* \*

Таким образом, выше показано, что реакция метатезиса протекает по цепному механизму под влиянием карбеновых комплексов переходных металлов. Образование карбеновых частиц происходит при распаде металлорганических соединений переходных металлов в момент их возникновения. В присутствии катализаторов метатезиса при комнатной температуре протекает цепной процесс деструктивной циклизации ненасыщенных полимеров с образованием набора циклических олигомерных молекул с широким ММР. В присутствии олефинов те же реакции приводят к линейным олигомерам с наиболее вероятным молекулярно-массовым распределением. Реакция метатезиса перспективна с точки зрения получения полимерных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson A. W., Merkle N. G. Пат. США 2721189 (1955); C. A., 1956, v. 50, 3008.
2. Truett W. L., Johnson D. R., Robinson J. M. Abstr. of 130th National Meeting Amer. Chem. Soc., New York, 1956, v. 19, 155.
3. Truett W. L., Johnson D. R., Robinson J. M., Montague G. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2337.
4. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Montroni G. Makromol. Chem., 1963, v. 69, p. 163.
5. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 765.
6. Natta G., Dall'Asta G., Bassi J. W., Carella G. Makromol. Chem., 1966, v. 91, p. 87.
7. Calderon N., Ofstead E. A., Judy W. A. J. Polym. Sci., 1971, A-1, v. 5, p. 2209.
8. Saegusa T., Tsujino T., Furukawa J. Makromol. Chem., 1964, B. 78, S. 231.
9. Natta G., Dall'Asta G., Porri L. Ibid., 1965, B. 81, S. 253.
10. Banks R. L., Bailey G. C. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 1964, v. 3, p. 170.
11. Eleuterio H. S. Пат. США 3074918 (1957); C. A., 1961, v. 55, 16005.
12. Crain D. L. Пат. США 3575947 (1966); C. A., 1971, v. 75, 6607.
13. Alkema H. J., Van Helden R. Англ. пат. 1118517 (1967); C. A., 1968, v. 69, 96066.
14. Turner L., Bradshaw C. P. C. Англ. пат. 1105565 (1965); C. A., 1968, v. 68, 87758.
15. Долгоплоск Б. А. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1086.
16. Кершенбаум И. Л., Гребеняк Л. Н., Орешкин И. А., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 359.
17. Rinehart K. E., Smith N. B. J. Polymer Sci., 1965, v. B3, p. 1049.
18. Haas F., Nutz K., Pampus G., Theisen D. Rubber Chem. Technol., 1970, v. 43, p. 1116.
19. Zuech E. A. Пат. США 3635700 (1967).
20. Zuech E. A. Chem. Commun., 1968, p. 1182.
21. Katz T. J., Lee S. J., Acton N. Tetrahedron Letters, 1976, p. 4247.
22. Schrock R. R. Acc. Chem. Res., 1978, v. 12, p. 98.
23. Calderon N., Chen H. Y., Scott K. W. Tetrahedron Letters, 1967, p. 3327.
24. Calderon N., Ofstead E. A., Ward J. P., Judy W. A., Scott K. W. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 4133.
25. Clark A., Cook C. J. Catal., 1969, v. 15, p. 420.
26. Mol J. C., Moulijn J. A., Boelhouwer C. Chem. Commun., 1968, p. 633.
27. Dall'Asta G., Montroni G. Europ. Polym. J., 1971, v. 7, p. 707.
28. Bailey G. C. Catal. Rev., 1969, v. 3, p. 67.
29. Хидекель М. Л., Шебалдова А. Д., Калечиц И. В. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 1416.
30. Calderon N. Acc. Chem. Res., 1972, v. 5, p. 127.
31. Banks R. L. Top. Curr. Chem., 1972, v. 25, p. 39.
32. Hughes W. B. Organomet. Chem. Synth., 1972, v. 1, p. 341.
33. Mol J. C., Moulijn J. A. Adv. Catal., 1975, v. 24, p. 131.
34. Haines R. J., Leigh G. J. Chem. Soc. Rev., 1975, v. 4, p. 155.
35. Dall'Asta G. Rubber Chem. Technol., 1974, v. 47, p. 511.
36. Katz T. J. Adv. Organomet. Chem., 1977, v. 16, p. 283.
37. Grubbs R. H. Progress in Inorganic Chemistry, v. 24, p. 1. New York: John Wiley, 1978, p. 1.
38. Bradshaw C. P. C., Howman E. J., Turner L. J. Catal., 1967, v. 7, p. 269.
39. Scott R. Chem. Eng. News, 1968, v. 46, № 17, p. 54.
40. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 871.

41. Коршак Ю. В., Варданян Л. М., Долгоплоск Б. А. Там же, 1973, т. 208, с. 1138.
42. Dolgoplosk B. A., Makovetsky K. L., Golenko T. G., Korshak Yu. V., Tinyakova E. I. Euror. Polym. J., 1974, v. 10, p. 901.
43. Кутейников В. М. Автореферат дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук, М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1976.
44. Коршак Ю. В., Кутейников В. М., Долгоплоск Б. А. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, вып. 86, стр. 117.
45. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Коршак Ю. В., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2464.
46. Долгоплоск Б. А., Голенко Т. Г., Маковецкий К. Л., Орешкин И. А., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 216, с. 807.
47. Голенко Т. Г., Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Островская И. Я. Там же, 1975, т. 220, с. 863.
48. Варданян Л. М., Коршак Ю. В., Павлова С. А., Тимофеева Г. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1973, т. 208, с. 1349.
49. Herisson J.-L., Chauvin Y. Makromol. Chem., 1971, B. 141, S. 161.
50. Grubbs R. H., Burk P. L., Carr D. D. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3265.
51. Katz T. J., Roitchild R. Ibid., 1976, v. 98, p. 2519.
52. Долгоплоск Б. А. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 807.
53. Cardin D. J., Doyle M. J., Lappert M. F. J. Chem. Commun., 1972, p. 927.
54. Grubbs R. H., Carr D. D., Hoppin C., Burk P. L. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3478.
55. Katz T. Y., McGinnis J. Ibid., 1975, v. 97, p. 1592.
56. Mocella M. T., Busch M. A., Muetterties E. L. Ibid., 1976, v. 98, p. 1283.
57. Adam G. J. A., Davies S. G., Keith A. F., Ephritikhine M., Todd P. F., Green M. L. H. J. Mol. Catal., 1980, v. 8, p. 15.
58. McLain S. J., Wood C. D., Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3519.
59. Rocklage S. M., Fellmann J. D., Rupprecht G. A., Messerle L. W., Schrock R. R. Ibid., 1981, v. 103, p. 1440.
60. McLain S. J., Wood C. D., Schrock R. R. Ibid., 1979, v. 101, p. 4558.
61. Grubbs R. H., Brunk T. K. Ibid., 1972, v. 94, p. 2538.
62. Grubbs R. H., Miyashita A. Ibid., 1978, v. 100, p. 7416.
63. McLain S. J., Sancho J., Schrock R. R. Ibid., 1980, v. 102, p. 5610.
64. Holmes J., Schrock R. R. Ibid., 1981, v. 103, p. 4599.
65. Ofstead E. A., Calderon N. Makromol. Chem., 1972, B. 154, S. 21.
66. Маковецкий К. Л., Редькина Л. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 143.
67. Pampus G., Lehenert G. Makromol. Chem., 1974, B. 175, S. 2605.
68. Lehenert G., Maetens D., Pampus G. Ibid., 1974, B. 175, S. 2617.
69. Ivin K. J. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 1907.
70. Guggenberger L. J., Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 6578.
71. Wang J., Menarace H. R. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 3794.
72. Пакуро Н. И., Гантмахер А. Р., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 868.
73. Thu C. T., Bastelberger T., Hocker H. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1981, v. 2, p. 383.
74. Варданян Л. М., Коршак Ю. В., Тетерина М. П., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, с. 345.
75. Копьева И. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1979, т. 249, с. 374.
76. Dolgoplosk B. A., Oreshkin I. A., Smirnov S. A., Kor'eva I. A., Tinyakova E. I. Euror. Polym. J., 1979, v. 15, p. 237.
77. Смирнов С. А., Копьева И. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 392.
78. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. А., Тинякова Е. И., Голенко Т. Г., Орешкин И. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1084.
79. McGinnis J., Katz T. J., Hurwitz S. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 605.
80. Mocella M. T., Bush M. A., Muetterties E. L. Ibid., 1976, v. 98, p. 1283.
81. Kelly W. J., Calderon N. J. Macromol. Sci., Chem., 1975, v. 9, p. 911.
82. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, с. 1075.
83. Тленкопачев М. А., Авдейкина Е. Т., Коршак Ю. В., Бондаренко Г. Н., Долгоплоск Б. А., Кутенов Д. Ф. Там же, 1982, т. 268, с. 133.
84. Ziegler K., Wilms H. Ann., 1950, B. 567, S. 1.
85. Polymer News, 1976, v. 3, p. 90.
86. Пакуро Н. И., Агапова Е. И., Изюмников А. Л., Гантмахер А. Р., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 897.
87. Коршак Ю. В., Берлин Ал. Ал., Бадашшина Э. Р., Тимофеева Г. И., Павлова С. А. Там же, 1979, т. 248, с. 372.
88. Бадашшина Э. Р., Тимофеева Г. И., Коршак Ю. В., Берлин Ал. Ал., Вдовин В. М., Кутенов Д. Ф., Палова С.-С. А. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 143.
89. Casey P., Polichnowski S. W. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6097.
90. Fischer E. O., Doiz K. H. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 1273.
91. Brookhart M., Humphrey M. B., Kratzer H. J., Nelson G. O. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7802.
92. Rappe A. R., Goddard W. A. Ibid., 1982, v. 104, p. 448.
93. Schrock R. R., Parshall G. M. Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 243.

94. Schrock R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6796.
95. Schrock R. R., Fellmann J. D. Ibid., 1978, v. 100, p. 3359.
96. Stein C., Marbach A. Rev. gen. caontch.-plast., 1975, v. 52, p. 71.
97. Долгоплов Б. А., Маковецкий К. Л., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Свєргун В. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 1369.
98. Орешкин И. А., Долгоплов Б. А., Тинякова Е. И., Маковецкий К. Л. Там же, 1976, т. 228, с. 1351.
99. Dolgoplosk B. A., Oreshkin I. A., Makovetsky K. L. J. Organomet. Chem., 1977, v. 128, p. 339.
100. Вадданы Л. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1973.
101. Смирнов С. А., Орешкин И. А., Даикин В. Г., Долгоплов Б. А. Там же, 1979, т. 245, с. 1400.
102. Кершенбаум И. Л., Орешкин И. А., Долгоплов Б. А., Тинякова Е. И., Гребеняк Л. М. Там же, 1981, т. 256, с. 1400.
103. Черезова Л. С., Яковлев В. А., Долгоплов Б. А. Там же, 1981, т. 258, с. 1380.
104. Черезова Л. С., Яковлев В. А., Долгоплов Б. А. Там же, 1980, т. 254, с. 1410.
105. Орешкин И. А., Редкина Л. И., Кершенбаум И. Л., Черненко Г. М., Маковецкий К. Л., Долгоплов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2566.
106. Oreshkin I. A., Redkina L. I., Kershenbaum J. L., Chernenko G. M., Makovetsky K. L., Tynyakova E. I., Dolgoplosk B. A. Europ. Polym. J., 1977, v. 13, p. 447.
107. Смирнов С. А., Копьева И. А., Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Долгоплов Б. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 392.
108. Пакуро Н. И., Гантмахер А. Р., Долгоплов Б. А. Выскомолек. соед., 1978, т. 20Б, с. 805.
109. Кропачева Е. Н., Долгоплов Б. А., Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, с. 1388.
110. Rampus G., Witte J., Hoffmann M. Rev. gen. caoutch. et plast., 1970, v. 47, p. 1343.
111. Кропачева Е. Н., Стерензат Д. Е., Патрушин Ю. А., Долгоплов Б. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, с. 878.
112. Коршак Ю. В., Тленкопачев М. А., Тимофеева Т. И., Павлова С. А., Долгоплов Ю. А. Там же, 1976, т. 226, с. 1344.
113. Korshak Yu. V., Dolgoplosk B. A., Tlenkopachev M. A. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1977, v. 96, M64.
114. Тленкопачев М. А., Копьева И. А., Бычкова Н. А., Коршак Ю. В., Тимофеева Т. И., Тинякова Е. И., Долгоплов Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 889.
115. Korshak Yu. V., Tlenkopachev M. A., Dolgoplosk B. A., Avdeikina E. G., Kutevov D. F. J. Mol. Catal., 1982, v. 15, p. 207.
116. Witte J., Hoffmann M. Makromol. Chem., 1978, B. 179, S. 641.
117. Hocker H., Reif L., Reimann W., Riebel K. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1977, v. 96, M47.
118. Jacobson H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 1600.
119. Hummel K., Ast W. Makromol. Chem., 1973, B. 166, S. 39.
120. Ast W., Hummel K. Naturwissensch., 1970, B. 57, S. 545.
121. Wewerka D., Hummel K. Kolloid.-Z. Z. Polym., 1976, B. 254, S. 116.
122. Hummel K., Stelzer F., Heiling P., Wedam O., Griesser A. J. Mol. Catal., 1980, v. 8, p. 253.
123. Ast W., Zott C., Bosch H., Kerber R. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1977, v. 96, M81.
124. Ast W., Zott C., Kerber R. Makromol. Chem., 1979, B. 180, S. 315.
125. Ast W., Bosch H., Kerber R. Angew. Makromol. Chem., 1979, B. 76—77, S. 67.
126. Hummel K., Kathan W., Kovar I., Wedam O. A. Kautsch. Gummi, Kunstst., 1977, B. 30, S. 7.
127. Hummel K., Demel H., Wewerka D. Makromol. Chem., 1977, B. 178, S. 19.
128. Demel H., Hummel K. Ibid., 1977, B. 178, S. 1699.
129. Hummel K., Kaiser G. Kolloid.-Z. Z. Polym., 1964, B. 197, S. 90.
130. Dürr V. A., Hummel K. Ibid., 1971, B. 243, S. 155.
131. Canji E., Perner H. Makromol. Chem., 1979, B. 180, S. 919.
132. Canji E., Perner H. Ibid., 1978, B. 179, S. 567.
133. Turner R. B., Meador W. R. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 4133.
134. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б., Литягов В. Я., Коршак Ю. В., Кутейников В. М. Выскомолек. соед., 1976, т. 28А, с. 2444.
135. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б., Литягов В. Я. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 877.
136. Кулагина Т. Г. Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, 1983.
137. Лебедев Б. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1978.
138. Козина М. П., Чередниченко В. М. Термодинам. орг. соед., Горький, 1978, № 7, с. 48.
139. Zuech E. A., Hughes W. B., Kubicek D., Kittleman E. T. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 528.
140. Kroll W. R., Doyle G. Chem. Commun., 1971, p. 839.
141. Grubbs R. H., Carr D. D., Hoppin C., Burk P. L. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3478.
142. Farona M. F., Greenlee W. S. Chem. Commun., 1975, p. 759.
143. Verkuiflen E., Boelhouwer C. Ibid., 1974, v. 19, p. 793.
144. Minchak R. J., Tucker H. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1972, v. 13, p. 885.

145. Haas F., Nützel K., Pampus G., Theisen D. Rubber Chem. Technol., 1970, v. 43, p. 1116.
146. Kraus G., Gruver J. T. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1972, v. 13, p. 891.
147. Oshika T., Tabuchi H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 211.
148. Варданян Л. М., Коршак Ю. В., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1973, т. 15Б, с. 268.
149. Кутейников В. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1976.
150. Варданян Л. М., Коршак Ю. В., Маркевич М. А., Нечитайло Н. А., Тетерина М. П., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1974, т. 16Б, с. 24.
151. Dall'Asta G., Manetti R. Пат. Италии 932461 (1971).
152. Коршак Ю. В., Туров Б. С., Варданян Л. М., Ефимов В. А., Тленкопачев М. А., Кошевник А. Ю., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 781.
153. Кутейников В. М., Коршак Ю. В., Долгоплоск Б. А. Там же, 1976, т. 18Б, с. 363.
154. Scott K. W. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1972, v. 13, p. 874.
155. Castner K. F., Calderon N. Abstr. IV Int. Symp. on Olefin Metathesis, Belfast, 1981.
156. Alimuniar A. B., Edwards J. H., Harper K., Feast W. I. Ibid.
157. Stelzer F., Graimann Ch., Hummel K. Ibid.
158. Lammens H., Sartori G., Siffert J., Sprecher N. J. Polym. Sci., 1971, v. 9В, p. 341.
159. Бадаמיшина Э. Р., Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1981, т. 23Б, с. 828.
160. Бадамишина Э. Р. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1979.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР, Москва