

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ВЛИЯНИЕМ  
 $\pi$ -ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ- $\pi$ -ЦИКЛОПЕНТИЛНИКЕЛЯ**

**E. V. Быкова, Г. А. Бережок**

Ранее было показано [1, 2], что бис- $\pi$ -цикlopентадиенилникель и  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -цикlopентенилникель в присутствии льюисовских кислот являются инициаторами полимеризации олефинов, не содержащих функциональных групп, таких, как бутадиен, стирол и др.

Позднее было установлено [3], что  $\pi$ -аллильные комплексы никеля в присутствии добавок  $CCl_4$  могут вызывать полимеризацию также и винильных соединений, содержащих функциональные группы, таких как метилметакрилат и акрилонитрил.

**Полимеризация метилметакрилата под влиянием системы  
 $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -цикlopентенилникель +  $CCl_4$  при 50°  
(Опыт 1 — полимеризация в толуоле, остальные — в бензole)**

Опыт, №	Компоненты катализатора, моль/л		Время, часы	Выход полимера, %	$M \cdot 10^{-3}$ (вискосимет- рически)
	$\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> -Ni- $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	CCl <sub>4</sub>			
1	0,02	0,04	22	46	—
2	0,02	0,04	14	32	~65
3	0,008	0,016	26	29,6	~120
4	0,02	—	15	1,3	—
5	0,02	—	33	2,6	—
6	—	0,04	40	Следы	—

В настоящей работе сделана попытка применить  $\pi$ -цикlopентадиенильные комплексы никеля для полимеризации винильных соединений, содержащих функциональные группы. В качестве инициаторов полимеризации метилметакрилата и акрилонитрила были испытаны  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -цикlopентенилникель \* и бис- $\pi$ -цикlopентадиенилникель (никелепен) \*\* с добавками  $CCl_4$  и без него.

Для изучения реакции мы использовали 2 М растворы мономера в бензole или толуоле; концентрация  $\pi$ -комплекса составляла 0,008–0,02, концентрация  $CCl_4$  – 0,016 – 0,04 моль/л.

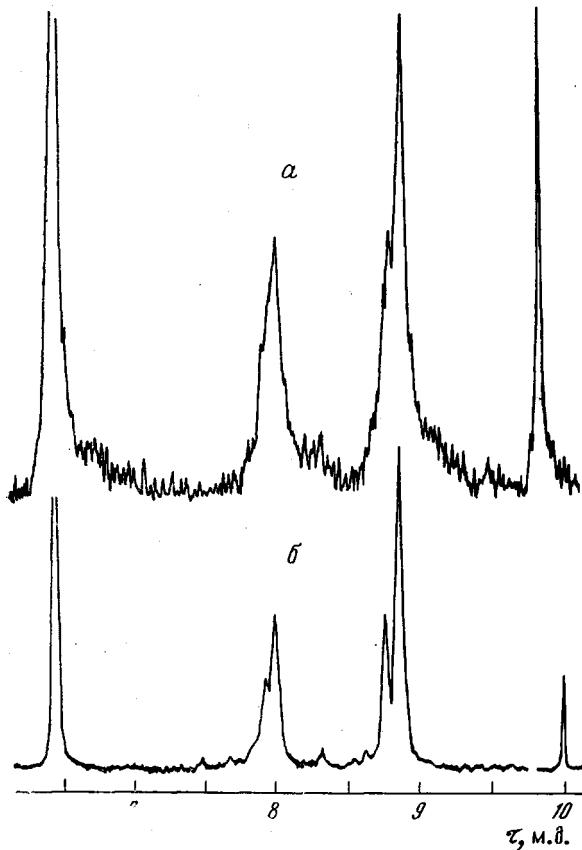
Реакцию проводили при 50° в атмосфере аргона. Из реакционной смеси полимеры осаждали метиловым спиртом и по количеству выделенного полимера судили о степени завершенности реакции. Оказалось, что никелепен в изученных нами условиях не вызывает полимеризации ни акрилонитрила, ни метилметакрилата;  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -цикlopентенилникель в изученных условиях вызывает полимеризацию только метилметакрилата.

Из таблицы следует, что  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -цикlopентенилникель инициирует полимеризацию метилметакрилата как с добавками  $CCl_4$ , так и без него; с уменьшением концентрации инициатора от 0,02 до 0,008 моль/л скорость реакции уменьшается, а молекулярный вес образующегося полиметилметакрилата растет.

\* Получен гидрированием никелепена по методу [4] и очищен многократной возгонкой.

\*\* Получен по методу [5] и очищен многократной возгонкой.

Была измерена константа скорости полимеризации метилметакрилата в условиях опыта (таблица). За ходом процесса следили по уменьшению концентрации метилметакрилата в бензоле, используя метод газожидкостной хроматографии. Анализ проводили на хроматографе марки «Хром-31», жидкую фазу — этиленгликольпропионитрил, носитель — целит-545, 90°;  $p = 0,3\text{--}0,35$  ати, скорость водорода 55—60 мл/мин (в этих условиях бензол и метилметакрилат хорошо разделяются).



ПМР-спектры полиметилметакрилата:

*а* — получен в данной работе; *б* — синдиотактический спектр из работы [6]. Эталон — гексаметилдисилоксан

Содержание метилметакрилата в кинетических пробах определяли, используя эталонную кривую зависимости соотношений площадей хроматографических пиков бензола и метилметакрилата от процентного содержания метилметакрилата в растворе.

Найденная в условиях опыта 2 константа скорости полимеризации метилметакрилата равна  $0,028 \text{ час}^{-1}$ .

ПМР-спектр 15%-ного раствора полученного нами полимера в хлорбензоле (рисунок), снятый при 150° на спектрометре РЯ-2305, идентичен ПМР-спектру, приведенному в [6] для стереорегулярного полиметилметакрилата синдиотактической структуры.

Таким образом, показано, что полимеризация метилметакрилата под влиянием системы  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Ni-}\pi\text{-C}_5\text{H}_5 + \text{CCl}_4$  приводит к образованию стереорегулярного полиметилметакрилата синдиотактической структуры.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность Т. А. Соболевой за неоднократные консультации и помошь в работе.

## Выводы

1. Найдено, что  $\pi$ -цикlopентадиенил- $\pi$ -цикlopентениилникель вызывает полимеризацию метилметакрилата; добавка  $\text{CCl}_4$  заметно ускоряет реакцию.

2. Методом ПМР установлено, что образующийся полиметилметакрилат имеет синдиотактическую структуру.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 VII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Бабицкий, Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, В. И. Скобликова, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 161, 836, 1965.
2. Т. Г. Голенко, К. Л. Маковецкий, В. А. Либина, А. Н. Караваев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2271.
3. D. G. H. Ballard, W. H. Janes, T. Medinger, J. Chem. Soc., 1968, 1168.
4. M. Dubeck, A. H. Filbey, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4257, 1960.
5. J. F. Cordes, Chem. Ber., 95, 3084, 1962.
6. Ф. А. Бовей, Успехи химии, 38, 1969, 2220.

УДК 541.64:546.881:547.518

## ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООКТАДИЕНА-1,5 И НОРБОРНЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ $\text{WCl}_6$

*Л. М. Варданян, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск*

В ряде работ было показано, что многие циклоолефины полимеризуются с раскрытием цикла под влиянием катализитических систем, содержащих соединения Mo, W и некоторых других переходных металлов.

Из вольфрамсодержащих систем для раскрытия циклооктадиена-1,5 (ЦОД) применяли продукты взаимодействия  $\text{WCl}_6$  с этилалюминийдихлоридом [1], с этилалюминийдихлоридом и спиртом [2] и трехбромистым алюминием [3]. Норборнен (НБ) полимеризовали под влиянием  $\text{WCl}_6$  в отсутствие других компонентов [4]. Было отмечено, что наряду с основным процессом дегидратации протекала обычная реакция полимеризации по двойным связям, сопровождающаяся потерей ненасыщенности.

В данной работе исследована полимеризация НБ и ЦОД под влиянием различных вольфрамовых систем. Испытывали следующие катализитические системы: 1)  $\text{WCl}_6 - \text{AlBr}_3$  в присутствии тиофена, который вводили с целью понижения катионной активности системы; 2) система  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{WCl}_6$ , которая характеризуется наличием более восстановленной формы переходного металла и меньшей катионной активностью и 3) система  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{WCl}_6$ , на которой осуществлена сополимеризация ЦОД и НБ.

### Экспериментальная часть

НБ (бицикло-[2,2,1]-гептен-2) был получен реакцией диенового синтеза циклопентадиена и этилена по методике [5]. Мономер очищали от перекисей 40%-ным раствором  $\text{NaOH}$ , сушили над прокаленной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и переконденсировали с гидрида кальция при  $10^{-3}$  мм.

ЦОД освобождали от перекисей 40%-ным раствором  $\text{NaOH}$ , сушили над прокаленными  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , перегоняли в токе аргона над натрием и переконденсировали с гидрида кальция при  $10^{-3}$  мм.