

## 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 дециклизации 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.

Полибутадиен марки «СКД» (ПБД), содержащий 93% 1,4-*цис*-звеньев, дважды пересаждали из бензольных растворов в метанол. Для работы его использовали в виде 5%-ного раствора в циклогексане.  $WCl_6$  марки ч. освобождали от оксихлоридов их возгонкой при  $200^\circ$  в аргоне.

Катализатор применяли в виде бензольного раствора. Концентрацию определяли аргентометрическим титрованием.

$Al(iso-C_4H_9)_3$  и  $Al(iso-C_4H_9)_2Cl$  перегоняли в вакууме ( $10^{-2}$  мм) и использовали в виде гептановых растворов. Концентрацию устанавливали трилонометрическим титрованием.

$AlBr_3$  — марки ч. возгоняли при  $10^{-2}$  мм и использовали в виде циклогексанового раствора, концентрацию которого определяли трилонометрическим титрованием.

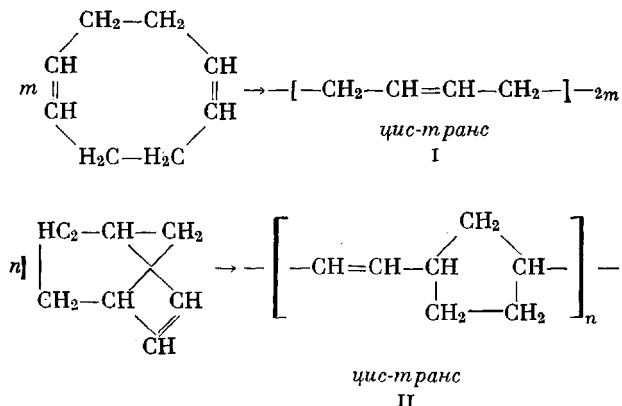
Тиофен марки ч. перегоняли над патрием в токе аргона и применяли в виде 2 М бензольного раствора.

Растворители чистили по обычной методике.

Каталитический комплекс формировали добавлением при  $20^\circ$  в аргоне к бензольному раствору  $WCl_6$  соответствующего количества алюминийсодержащей компоненты и выдерживали в течение 5 мин. После добавления мономеров ампулу отпаявали и помещали в терmostat. Полимеры осаждали метанолом, содержащим 1% стабилизатора (неозоя Д), пересаждали и сушили в вакууме при комнатной температуре. ИК-спектры снимали в пленках на приборе UR-10. Спектры ЯМР растворов образцов  $\alpha$ - $C_6H_4Cl_2$  получены на приборе JEOL-3H-60 при  $100^\circ$ . В качестве эталона использовали гексаметилдисилоксан. Температуру стеклования  $T_c$  образцов полимеров определяли на приборах Марея и Лазуркина.

### Обсуждение результатов

**Гомополимеризация ЦОД и НБ.** Полимеризация ЦОД и НБ с раскрытием цикла протекает с образованием следующих структур:



В таблице приведены основные результаты по гомополимеризации ЦОД и НБ под влиянием различныхвольфрамовых систем. Реакция протекает при комнатной температуре с большой скоростью и приводит к получению высокомолекулярных полностью растворимых полимеров с ненасыщенностью, приближающейся к теоретической.

Следует отметить, что процесс раскрытия циклоолефинов уже на начальных стадиях конверсии мономера приводит к образованию высокомолекулярных полимеров. Это возможно только, если реакция протекает по цепному механизму через стадии инициирования, роста и обрыва цепи. Природа активного центра, ведущего процесс, остается пока неясной.

Потеря ненасыщенности, достигающая в отдельных случаях 10%, иллюстрирует долю реакций, протекающих по обычному механизму с участием двойных связей. Незначительные колебания в  $T_c$  обусловлены, по-видимому, протеканием указанных реакций, приводящих к нарушению основной структуры I и II, поскольку изменение соотношения *цис-транс*-конфигураций цепи не оказывает заметного влияния на  $T_c$  полимера.

В случае ЦОД этой реакцией может быть *транс*-аннулярная [6], а в случае НБ — винильная полимеризация [4].

Гомополимеризация ЦОД и НБ под влиянием вольфрамовых систем  
(20°, в бензole)

Мономер	Каталитическая система	Al/W	тиофен/Al	[M], моль/л	время, мин.	выход, %	Структура <i>цис</i> / <i>транс</i>	T <sub>c</sub> , °C	Ненасыщенность, % **	[η], дл./с ***
НБ	AlBr <sub>3</sub> —WCl <sub>6</sub> — — тиофен	10	4	1	75	13	34/66	54	90	5,5
	Al( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl— — WCl <sub>6</sub>	2,5	—	0,75	8	95	43/57	25	94	3,3
	Al( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl— — WCl <sub>6</sub> *	5	—	0,5	90	70	44/56	38	96	2,3
ЦОД	AlBr <sub>3</sub> —WCl <sub>6</sub> — — тиофен	10	4	2	10	70	68/32	—99	91	3,6
	Al( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl— — WCl <sub>6</sub>	2,5	—	1	8	66	60/40	—98	93	1,5
	Al( <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl— — WCl <sub>6</sub>	5	—	0,5	40	23	42/58	—105	96	0,6

\* —25°, в толуоле; \*\* определена иод-бромным методом; \*\*\* 30°, в бензole.

В спектре ЯМР полиоктадиенамира (рис. 1, а), полученного на Al(*изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl — WCl<sub>6</sub>, отчетливо видны два пика с хим. сдвигами 2,0 и 5,4 м.д. Эти пики соответственно относятся к  $\alpha$ -метиленовым и винильным протонам. Отношение площадей этих пиков, равное 1,95 (для ПБД оно составляет 2,0), указывает на реализацию 1,4-полибутадиеновой структуры, причем количество двойных связей составляет 98% от теоретич.

Для спектра ЯМР полинорборнена (рис. 1, б) характерно наличие нескольких плохо разрешенных пиков, что не позволяет установить его структуру с помощью этого метода.

Количество *цис*-*транс*-звеньев в полимерах ЦОД и НБ определяли из соотношения интенсивностей полос  $D_{740}/D_{1450}$  (для *цис*-C=C) и  $D_{970}/D_{1450}$  (*транс*-C=C) \*.

По данным ИК-спектров, полученные гомополимеры содержат значительные количества *транс*-звеньев, что указывает на малую стереоизбирательность применяемых каталитических систем.

В зависимости от природы алюминийсодержащей компоненты содержание *цис*-звеньев в ПБД, полученном полимеризацией ЦОД, изменяется от 68 до 42%. Соотношение Al/W также влияет на содержание *цис*-*транс*-звеньев. Так, при использовании системы Al(*изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl — WCl<sub>6</sub> изменение соотношения Al/W от 5 : 1 до 2,5 : 1 приводило к уменьшению содержания *цис*-структур от 84 до 60% соответственно.

Как видно из таблицы, при полимеризации ЦОД образование значительного количества *транс*-звеньев (58%) наблюдается уже при небольшой глубине полимеризации (23%). Отсюда следует, что образование *транс*-звеньев непосредственно связано с раскрытием карбоцикла, а не с процессом *цис*-*транс*-изомеризации в готовой полимерной цепи. Последнее подтверждается также тем, что, как нами было показано, 1,4-*цис*-полибутадиен в бензольном растворе под влиянием Al(*изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl — WCl<sub>6</sub> в указанных условиях не претерпевает *цис*-*транс*-превращений. Следует отметить, что при увеличении продолжительности полимеризации ЦОД по мере исчерпания мономера наблюдается некоторое падение характеристической вязкости, что, по-видимому, связано с повышением доли внутренних реакций диспропорционирования.

\* Авторы выражают признательность Г. Н. Бондаренко и М. П. Тетериной за ИК-спектроскопические исследования.

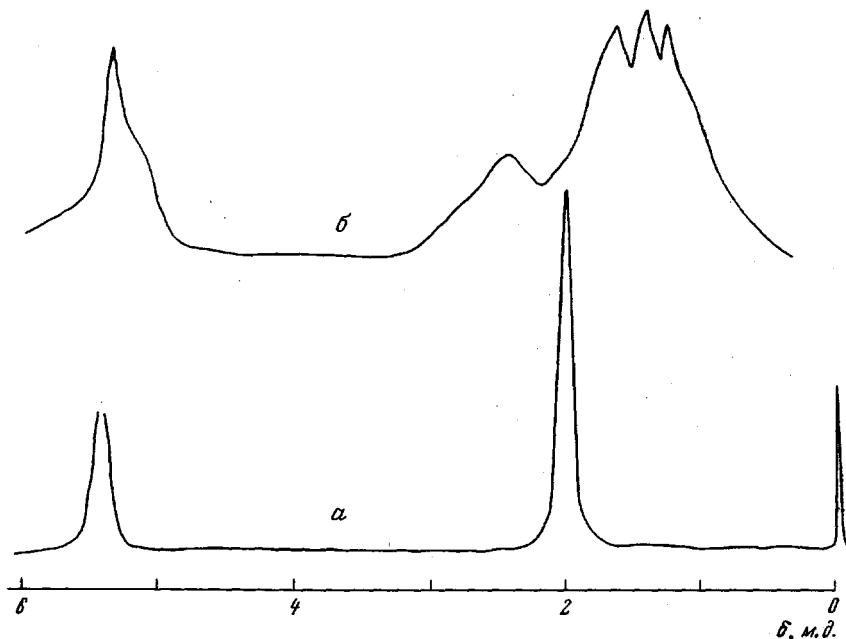
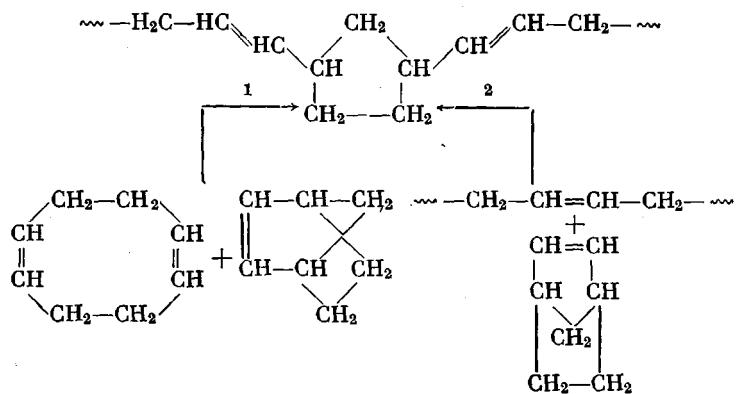


Рис. 1. Спектры ЯМР в о-дихлорбензоле полиоктадиенамера ПБД (а) и полинорборнена (б)

Ранее было показано [7], что в разбавленных растворах линейного ПБД под влиянием катализитической системы  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 - \text{WCl}_6$  наблюдается процесс деструктивной циклизации в результате протекания реакций внутримолекулярного диспропорционирования двойных связей.

**Получение сополимеров НБ и ЦОД.** Реакция диспропорционирования двойных связей открывает принципиальную возможность получать сополимеры ЦОД и НБ как сополимеризацией этих двух мономеров (реакция 1), так и за счет реакции линейного ПБД с НБ (реакция 2).



В случае сильно различающейся реакционной способности циклоолефинов на начальных стадиях реакции может образовываться сополимер, сильно обогащенный одним из компонентов. В рассматриваемом случае более активным мономером является НБ, раскрытие цикла которого сопровождается заметным тепловым эффектом.

Однако развитие процесса с участием двойных связей полимерных цепей должно после полного завершения полимеризации привести к образованию истинных статистических сополимеров.

Совместное диспропорционирование ЦОД и НБ было проведено на системе  $\text{Al(iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{WCl}_6$  при  $20^\circ$  в толуоле. Процесс осуществляли до практически полной конверсии мономеров. Монотонная зависимость  $T_c$  (рис. 2) сополимеров от их состава подтверждает образование истинных сополимеров.

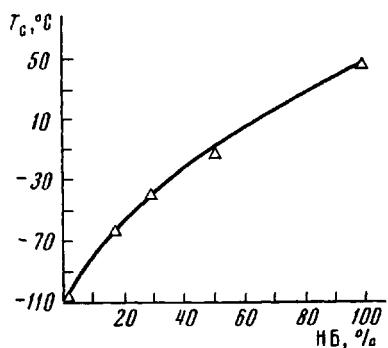


Рис. 2. Зависимость  $T_c$  сополимеров ЦОД и НБ от их состава

вхождение НБ в сополимер. Образование сополимеров подтверждается также данными по  $T_c$  образцов, значения которых лежат между  $T_c$  исходного ПБД ( $-110^\circ$ ) и норборнена ( $54^\circ$ ).

### Выводы

1. Показано, что полимеризация циклооктадиена-1,5 и норборнена с раскрытием цикла протекает с большой скоростью под влиянием различных вольфрамсодержащих систем с образованием высокомолекулярных полимеров, ненасыщенность которых приближается к теоретической. Исследована структура полимеров.

2. Реакция диспропорционирования двойных связей использована для синтеза сополимеров циклооктадиена-1,5 и норборнена.

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

Поступила в редакцию  
19 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Calderon, E. Ofstead, W. Judy, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2209, 1967.
2. K. Scott. Chem. and Engng News, 46, 17, 54, 1968.
3. P. R. Marshall, B. J. Rigewell, Europ. Polymer J., 5, 29, 1969.
4. T. Oshika, H. Tabuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 211, 1968.
5. J. Meinwald, N. Hudak, J. Organ. Chem., 37, 65, 1957.
6. B. Reichel, C. S. Marwell, R. Z. Greenly, J. Polymer Sci., A1, 2935, 1963.
7. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Ю. А. Патрушев, Докл. АН СССР, 195, 1388, 1970.