

УДК 541.64:547.245

**МЕТАТЕЗИСНАЯ И ТЕРМОИНИЦИРОВАННАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ КОЛЕЦ
1-МЕТИЛ-1-НОРБОРНЕНИЛМЕТИЛ-1-СИЛАЦИКЛОБУТАНА**

© 1993 г. Е. Ш. Финкельштейн, Н. В. Ушаков, Е. Б. Портных, М. Л. Грингольц,
К. Л. Маковецкий, Г. Н. Бондаренко, И. Я. Островская, М. П. Филатова,
Е. А. Андреев, А. И. Гольберг

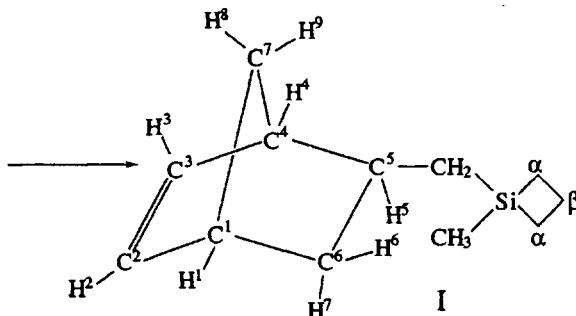
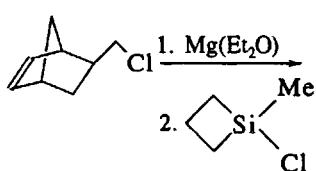
*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 27.05.92 г.

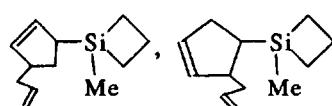
Изучены полимеризационные превращения впервые синтезированного буфункционального мономера – 1-метил-1-норборненилметил-1-силациклогексана. Осуществлена его полимеризация и сополимеризация с норборненом по схеме метатезиса с участием Ru- и W-содержащих катализитических систем. Полученные поликлопентиленвинилены с сиациклогексановыми фрагментами термоотверждаются при 180 - 200°C за счет раскрытия эндоциклических связей Si–C сиациклогексанового кольца. Осуществлена термическая полимеризация и сополимеризация с 1,1-диметил-1-силациклогексаном исходного мономера с раскрытием сиациклогексанового кольца при сохранении норборненового бицикла в интервале 160 - 220°C. При температурах более 220°C происходит ретродиеновый распад норборненового фрагмента с выделением циклопентадиена. Строение полученных полимеров доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C и ИК-спектроскопии.

Большой интерес представляют мономеры, содержащие несколько (два или более) разноименных реакционноспособных фрагментов, которые могут независимо друг от друга участвовать в полимеризационных процессах. Полифункциональные мономеры дают принципиальную возможность последовательного проведения селективной полимеризации по каждой из активных групп при сохранении остальных неизменными. Реализация такой стратегии открывает эффективные пути получения привитых полимеров, реакционных гомо- и сополимеров, способных к модификации с помощью полимераналогичных превращений, отверждению или вулканизации без дополнительных компонентов.

В настоящей работе впервые осуществлен синтез и полимеризация 1-метил-1-норборненилметил-1-силациклогексана (I). Последний был получен взаимодействием норборненилмагнийхлорида с 1-метил-1-хлор-1-силациклогексаном



(Спектральные и хроматографические исследования показали, что конечный продукт наряду с целевым I содержал до 5% примесей его изомеров, имеющих структуры

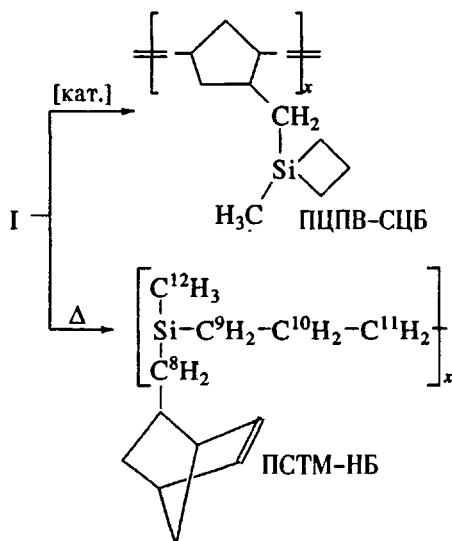


II III

и образующихся в результате перегруппировки норборненилмагнийхлорида.)

Молекула I содержит два напряженных фрагмента, соединенных метиленовым мостиком (норборненовый бицикл и четырехчленный кремнийуглеродный гетероцикл), по которым в принципе можно вести полимеризацию. Недавно мы показали, что производные норборнена,

содержащие кремнийуглеводородные заместили, способны полимеризоваться по схеме метатезиса в соответствующие полицикlopентиленвинилены [1, 2]. Известно также, что производные силациклобутана, в том числе содержащие объемистые заместили, полимеризуются при нагревании за счет раскрытия эндоклинических связей Si-C с образованием полисилтриметиленов [3, 4]. В случае I возможны оба указанных выше направления полимеризации, приводящие к полицикlopентиленвинилену с силациклобутановыми группами (ПЦПВ-СЦБ) и к полисилтриметилену с норборненовыми группами (ПСТМ-НБ).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР-спектры снимали на приборе "Bruker MSL-300" в CCl_4 (с добавлением CDCl_3) с внутренним стандартом ТМС. ИК-спектры регистрировали на приборе "Specord M-82". Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе LKB-2091 и "Kratos MS-25 RF" (колонки SE-30 и SE-54 с длиной капилляра 6 и 50 м соответственно). ММ полимеров измеряли методом ГПХ на приборе "Waters" с калибровкой по полистирольным стандартам. Тепловые эффекты полимеров исследовали методом ДСК на приборе "Mettler".

Синтез 1-метил-1-хлор-1-силациклобутана проводили согласно работе [5]. Хлорметилнорборнен получали по методу [6].

Синтез 1-метил-1-норборненилметил-1-силациклобутана (I)

К 0.45 г-ат магния, 0.15 моля 1-метил-1-хлор-1-силациклобутана, 35 мл абсолютного эфира и 10 мл раствора 0.2 моля хлорметилнорборнена в 35 мл эфира после кратковременного переме-

шивания добавляли 1 мл дибромэтана. После того как интенсивная реакция закончилась, добавляли в течение 2 ч оставшийся раствор хлорметилнорборнена в эфире. Далее кипятили при перемешивании 1.5 ч, добавляли 250 мл абсолютного гексана и фильтровали. После удаления растворителей остаток перегоняли в вакууме. Выход соединения I ~ 65%, $T_{\text{пп}} = 49.5 - 50^{\circ}\text{C}/100 \text{ Па}$. Продукт содержит 95% соединения I (экзо : эндо = 80 : 20), 3% II и 2% III. Продолжительным нагреванием до 120°C с последующей ректификацией выделен экзо-изомер с $T_{\text{пп}} = 64^{\circ}\text{C}/120 - 150 \text{ Па}$, $n_D^{20} = 1.5025$, $d_4^{20} = 0.9162$. Спектр ПМР для экзо-изомера I (δ , м. д.): 0.27 с (3Н, Si-CH₃), 0.57 м (1Н, H⁶), 0.68 м (2Н, Si-CH₂), 0.94 м (4Н, α -CH₂ силациклобутана), 1.21 м (1Н, H⁹), 1.4 м (1Н, H⁸), 1.91 м (1Н, H⁷), 2.06 м (2Н, β -CH₂ силациклобутана), 2.19 м (1Н, H⁵), 2.69 м (1Н, H¹), 2.73 м (1Н, H⁴), 5.9 м (1Н, H²), 6.09 м (1Н, H³). Смещение в сильное поле сигнала протона H⁶ связано, по-видимому, с пространственным влиянием силациклобутановой группы, что следует из рассмотрения моделей Стюарта-Бриглеба. Результатом пространственной фиксации конформации является проявление в ПМР-спектре сигнала протонов CH₂Si в виде АВ-системы. Спектр ЯМР ¹³C для экзо-изомера I (δ , м. д.): 42.80 (C¹), 136.91 (C²), 132.26 (C³), 47.96 (C⁴), 33.74 (C⁵), 34.89 (C⁶), 49.64 (C⁷), -1.16 (SiCH₃), 18.42 (SiCH₂), 14.00 и 14.04 (α -CH₂ силациклобутана), 22.92 (β -CH₂ силациклобутана). ИК-спектр (для экзо-изомера I) (cm^{-1}): 3140, 3060 (валентные колебания C-H при двойной связи), 2964, 2868 (валентные колебания C-H в CH₂-группах), 2792 (валентные колебания C-H в SiCH₃ и SiCH₂-группах), 1572 (валентные колебания C=C), 1460, 1448 (плоские деформационные колебания C-H в норборненовом цикле), 1396 (деформационные колебания C-H при двойной связи), 1348, 1332, 1304 (деформационные колебания C-H в норборненовом скелете), 1272, 1252 (SiCH₃), 1208, 1180, 1120, 924 (силациклобутановое кольцо), 1148, 1092, 1052, 872, 836, 804, 784 (Si-C), 716 (неплоские деформационные колебания C-H при двойной связи), 660.

Масс-спектр для соединения I, m/z (%): 192[M]⁺(2.1), 177[M-CH₃]⁺(0.9), 164[M-C₂H₄]⁺(13.3), 151[M-C₃H₅]⁺(23.5), 150(8), 126[M-C₅H₆]⁺(18.5), 123(13), 111(6.5), 110(6), 109(18), 99(15.5), 98[M-C₅H₆-C₂H₄]⁺(80.1), 97(30.5), 96(7), 95(7), 91(9), 86(12), 85[M-C₅H₆-C₃H₅]⁺(100), 84(7.5), 83(19.5), 79(6.5), 77(7), 71(5), 70(8.5), 67(8), 66[C₅H₆]⁺(33), 65(8), 59(15.3), 58(10), 75(10.4), 55(11.5), 45(15), 44(8), 43(63), 41(12), 40(7),

$39(16)^1. m^* 76.2 (126 \rightarrow 98)$: Метастабильный переход $[M - C_5H_6]^{+} \cdot - C_2H_4$.

Масс-спектр для соединения II, m/z (%):
 $192[M]^{+}(3.7)$, $164[M-C_2H_4]^{+}(0.8)$, $151[M-C_3H_5]^{+}(27.5)$, $123(6.5)$, $121(10)$, $113(7.3)$, $109(6)$, $106(9.6)$, $105(5)$, $97(6.3)$, $95(9.2)$, $93(6.6)$, $91(11.8)$, $86(12)$,
 $85[\begin{array}{c} Me \\ | \\ Si \\ | \\ \square \end{array}]^{+}(100)$, $79(7)$, $78(8)$, $77(6)$, $69(8.5)$,
 $67(6.3)$, $66(12.6)$, $59(9.8)$, $57(9.8)$, $55(10)$, $52(8.2)$,
 $45(13.6)$, $44(8.2)$, $43(49.3)$, $41(17)$, $39(17.6)$.

Для соединения III масс-спектр, m/z (%):
 $192[M]^{+}(4.2)$, $164[M-C_2H_4]^{+}(1.2)$, $151[M-C_3H_5]^{+}(30)$, $121(6.7)$, $113(5)$, $109(6)$, $91(11.7)$,
 $86(11.2)$, $85[\begin{array}{c} Me \\ | \\ Si \\ | \\ \square \end{array}]^{+}(100)$, $69(12)$, $66(7)$,
 $59(12)$, $58(8.9)$, $57(7.6)$, $45(17.3)$, $44(5.5)$, $43(45)$,
 $41(21.7)$, $39(22.4)$.

Полимеризационный метатезис I на $RuCl_3 \cdot 3H_2O$

К раствору 0.002 г (0.0076 ммоля) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ в 1 мл этанола добавляли 1 мл хлорбензола и 0.1834 г (0.9552 ммоля) соединения I. Раствор перемешивали при $60^\circ C$ в течение 6.5 ч в термостатированном реакторе. Полимер осаждали метанолом, переосаждали из раствора в бензole и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Получено 0.1830 г. ПЦПВ-СЦБ (выход ~100%) с $[\eta]_{toluol}^{30} = 0.2$ дL/g. Спектр ПМР ПЦПВ-СЦБ (δ, м. д., в C_6D_6 с добавлением CCl_4 , от бензола): 2.71 (H^1), 5.97 (H^2), 6.14 (H^3), 2.74 (H^4), 2.11 (H^5), 1.92 (H^6), 0.7 (H^7), 1.45 (H^8), 1.24 (H^9), 0.03 с ($SiCH_3$), 0.53 м ($SiCH_2$), 0.64 м (C^9H_2 и $C^{11}H_2$), 1.38 м ($C^{10}H_2$). ЯМР ^{13}C спектр ПСТМ-НБ (δ, м. д., в C_6H_6 , от CCl_4): 43.32 (C^1), 137.24 (C^2), 132.68 (C^3), 48.81 (C^4), 34.32 (C^5), 35.70 (C^6), 50.06 (C^7), 18.90 (C^8), 19.96 (C^9 и C^{11}), 20.45 (C^{10}), 3.68 (C^{12}). ИК-спектр ПСТМ-НБ (cm^{-1}): 3410, 3056 (валентные колебания C-H при двойной связи), 2956, 2868 (валентные колебания C-H в CH₂-группах), 2792 (валентные колебания C-H в Si-CH₃ и в Si-CH₂), 1572 (валентные колебания C=C), 1460, 1448 (плоские деформационные колебания C-H в норборненовом бицикле), 1380 (деформационные колебания C-H при двойной связи), 1348, 1332 (деформационные колебания C-H в норборненовом скелете), 1252 (Si-CH₃), 1216, 1140, 1060, 948, 848, 780 (Si-C), 720 (неплоские деформационные колебания C-H при двойной связи).

Сополимеризация I с норборненом (НБ) на $RuCl_3 \cdot 3H_2O$

К раствору 0.0012 г (0.0056 ммоля) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ в 0.6 мл этанола добавляли 0.6 мл хлорбензола и сомономеры: I – 0.1834 г. (0.9552 ммоля) и НБ – 0.787 г (9.366 ммоля). Смесь перемешивали при $60^\circ C$ в течение 5 ч. После осаждения полимера аналогично описанному выше получено 0.97 г сополимера структуры V (выход ~100% от суммы мономеров) с $[\eta]_{toluol}^{30} = 1.0$ дL/g.

Полимеризация соединения I на системе $WCl_6 - PhC \equiv CH$

В ампулу при $20^\circ C$ в аргоне помещали 0.536 мл 0.0356 М раствора WCl_6 в толуоле и 0.812 мл

¹ Здесь и далее неинформативные пики интенсивностью менее 5% не приведены.

0.02094 М раствора фенилацетилена в толуоле и выдерживали при этой температуре в аргоне 1 ч. Затем вводили 2 мл (1.834 г, 9.552 ммоля) соединения I. Через 2 ч в ампулу вводили раствор антиоксиданта Irgapox-1076 в толуоле с небольшим количеством метанола и осаждали полимер большим количеством метанола. После промывки и сушки в вакууме выход полимера ПЦПВ-СЦБ 1.829 г (~100%), $[\eta]_{toluol}^{30} = 0.1$ дL/g.

Термоинициированная полимеризация соединения I

В прогретую в вакууме ампулу помещали 1 мл (4.8 ммоля) соединения I и 2.2 мл абсолютного толуола. После удаления окклюдированных газов (~0.133 Па) ампулу отпаивали и термостатировали при $160^\circ C$ в течение 6.5 ч. Выход полимера ПСТМ-НБ составил 0.77 г (84%), $M = 1.16 \times 10^6$. Спектр ПМР ПСТМ-НБ (δ, м. д., в C_6D_6 с добавлением CCl_4 , от бензола): 2.71 (H^1), 5.97 (H^2), 6.14 (H^3), 2.74 (H^4), 2.11 (H^5), 1.92 (H^6), 0.7 (H^7), 1.45 (H^8), 1.24 (H^9), 0.03 с ($SiCH_3$), 0.53 м ($SiCH_2$), 0.64 м (C^9H_2 и $C^{11}H_2$), 1.38 м ($C^{10}H_2$). ЯМР ^{13}C спектр ПСТМ-НБ (δ, м. д., в C_6H_6 , от CCl_4): 43.32 (C^1), 137.24 (C^2), 132.68 (C^3), 48.81 (C^4), 34.32 (C^5), 35.70 (C^6), 50.06 (C^7), 18.90 (C^8), 19.96 (C^9 и C^{11}), 20.45 (C^{10}), 3.68 (C^{12}). ИК-спектр ПСТМ-НБ (cm^{-1}): 3410, 3056 (валентные колебания C-H при двойной связи), 2956, 2868 (валентные колебания C-H в CH₂-группах), 2792 (валентные колебания C-H в Si-CH₃ и в Si-CH₂), 1572 (валентные колебания C=C), 1460, 1448 (плоские деформационные колебания C-H в норборненовом бицикле), 1380 (деформационные колебания C-H при двойной связи), 1348, 1332 (деформационные колебания C-H в норборненовом скелете), 1252 (Si-CH₃), 1216, 1140, 1060, 948, 848, 780 (Si-C), 720 (неплоские деформационные колебания C-H при двойной связи).

Термоинициированная сополимеризация I с диметилсилациклогексаном (IV)

Аналогично термоинициированной гомополимеризации I проведена его сополимеризация с мономером IV. Смесь 0.25 мл (1.2 ммоля) I, 1.15 мл (8.9 ммоля) IV и 7.4 мл толуола нагревали при $170^\circ C$ в течение 6.5 ч. Выход сополимера 1.04 г (94%), $M = 1.9 \times 10^6$. ИК-спектр сополимера содержит полосу 1252 cm^{-1} (Si-CH₃), а также слабые полосы 3062 и 3142 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C-H при двойной связи в норборненовом фрагменте.

Таблица 1. Метатезисная полимеризация I и его сополимеризация с НБ

Катализическая система	Мономеры, мол. %		Молярное отношение мономер : катализатор	Время, ч	T, °C	Выход, мол. %	[η] (толуол, 30°C), дл/г
	I	НБ					
RuCl ₃ ·3H ₂ O	100.0	—	920	1.5	60	53	0.2
RuCl ₃ ·3H ₂ O	100.0	—	126	6.5	60	100	0.2
RuCl ₃ ·3H ₂ O	9.2	90.8	1840	5.0	60	100	1.0
WCl ₆ ·PhC≡CH	100.0	—	500	2.0	20	55	0.1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первое направление (метатезис) реализовано нами в присутствии Ru- и W-содержащих гомогенных катализитических систем. Были найдены условия эффективной полимеризации соединения I в присутствии RuCl₃ · 3H₂O и WCl₆·PhC≡CH, протекающей с сохранением силациклогубановых групп. В результате получен ПЦПВ-СЦБ с выходами 50 - 100 %, [η] = 0.1 - 0.2 дл/г (толуол, 30°C), T_c = 17°C (ДСК) (табл. 1). Невысокие значения характеристических вязкостей, по-видимому, связаны с присутствием примесей II и III в мономере, которые благодаря наличию концевых двойных связей взаимодействуют с двойными связями полимерных молекул, понижая ММ. Структура ПЦПВ-СЦБ доказана с помощью ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектр ПЦПВ-СЦБ содержит полосы, характеризующие группировку $\text{Me}-\text{Si}^{\text{Me}}-\text{C}_2\text{H}_5$: 785 - 795, 820 - 890, 930, 1125, 1187 и 1265 см⁻¹.

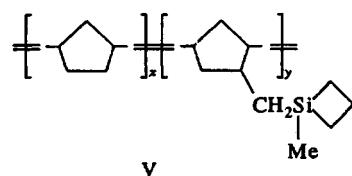
Отсутствие в спектре полимера, полученного на системе WCl₆·PhC≡CH полос 1575 см⁻¹ (C=C в НБ) и 3070 см⁻¹ (=C-H в НБ) и появление новых полос 720 - 740 см⁻¹

(*цис*-CH=CH в $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$) и 970 см⁻¹

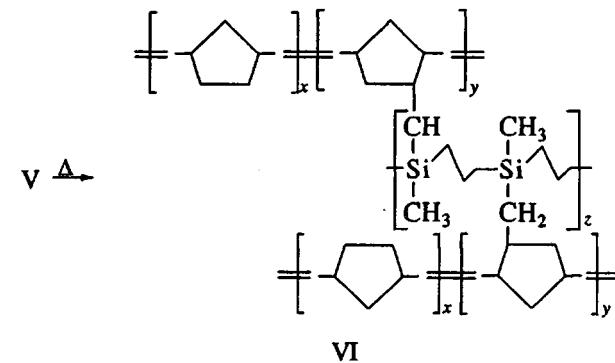
(*транс*-CH=CH в той же группировке), а также полос 1420 и 1660 см⁻¹ (C=C) однозначно указывает на образование в результате метатезисной полимеризации ненасыщенного полимера смещенной микроструктуры с преимущественным содержанием *цис*-звеньев. ПЦПВ-СЦБ, полученный на RuCl₃ · 3H₂O, в основном состоял из *транс*-звеньев. ПМР-спектры подтверждают полициклогубановую структуру.

В табл. 1 представлен также пример успешной сополимеризации соединения I с незамещенным НБ. По данным ИК-спектроскопии, полученный

на RuCl₃ · 3H₂O сополимер содержал циклогубановые звенья преимущественно *транс*-конфигурации и силациклогубановые группировки в обрамлении основной цепи.



Термализом (180 - 200°C, аргон, 1 - 3 ч) была осуществлена спивка соединения V за счет раскрытия эндоциклических связей Si-C четырехчленных колец



В ИК-спектрах термоотверженных образцов VI отмечено резкое понижение интенсивности полос поглощения, соответствующих силациклогубановому фрагменту (930, 1125, 1187 см⁻¹). Реакция раскрытия кремнийсодержащего четырехчленного кольца протекает с выделением тепла за счет освобождения энергии напряжения (энталпия полимеризации, например, для 1,1-диметил-1-силациклогубана составляет 80.4 ± 0.3 кДж/моль и для 1-метил-1-фенил-1-силациклогубана 86.71 ± 0.8 кДж/моль [7]). В случае ПЦПВ-СЦБ теплоизделие зафиксировано в виде пика экзотермического эффекта на кривой ДСК (194.18°C).

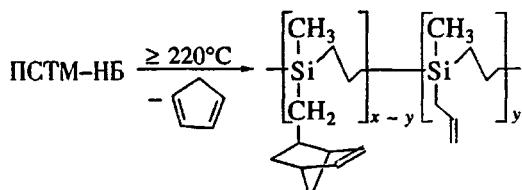
Таблица 2. Термоинициированная полимеризация I в растворе в толуоле

Исходная концентрация соединения I, моль/л	T, °C	Время, ч	Выход, %	M × 10 ⁻⁵	Содержание звеньев с аллильными группами, %
1.5	160	6.5	84	11.6	Нет
1.5	180	4.5	88	13.8	Нет
1.5	220	2.0	96	10.0	5.5
1.5	230	1.5	93	9.7	29.8
1.5	245	1.5	92	8.8	60.7
3.0*	170	6.5	94	19.0	Нет

* Сополимеризация с соединением IV ($[IV] = 0.5$ моль/л).

Полимеризацию соединения I, протекающую только за счет силациклогутанового кольца при сохранении норборненового фрагмента, удалось осуществить термически в диапазоне температур 160 - 220°C. В результате получен ПСТМ-НБ с норборненовыми группами в обрамлении основной цепи ($T_c = -12$ °C по ДСК). Спектры ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C , приведенные в экспериментальной части, полностью подтверждают структуру образовавшегося ПСТМ-НБ. Следует отметить, что в данном случае примеси II и III, содержащие силациклогутановый фрагмент, не понижают ММ образующегося полимера, так как играют роль сомономеров (табл. 2). В табл. 2 приведен также пример сополимеризации соединений I и IV.

В отличие от термической сшивки ПЦПВ-СЦБ при нагревании изомерного ему ПСТМ-НБ до температур ≥ 220 °C в соответствии со схемой ретродиеновой реакции распада норборненового фрагмента происходит выделение циклопентадиена и образование у атома кремния аллильной группы.



Спектры ЯМР ^{13}C образцов этих полимеров содержат сильные сигналы атомов углерода концевых двойных связей: 113.14 м. д. ($\text{CH}_2=$) и 135.03 м. д. ($\text{CH}=$). Ретродиеновая реакция, сопровождающаяся потерей циклопентадиена, наблюдалась и при полимеризации соединения I при

$T \geq 220$ °C (табл. 2). В этом случае в ПМР-спектрах полимеров интенсивности сигналов протонов концевых (аллильных) двойных связей (около 5.0 м. д.) составляют величины, соответствующие наличию 5 - 60% звеньев, имеющих аллильные группы у атома кремния.

Таким образом, осуществлен синтез неописанного ранее бифункционального мономера - 1-метил-1-норборненилметил-1-силациклогутана, найдены условия проведения его полимеризации и сополимеризации по двум направлениям - по схемам метатезиса и раскрытия силациклогутанового кольца и исследованы химические превращения образующихся полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Ямпольский Ю.П., Островская И.Я., Портных Е.Б., Калиужный Н.Э., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 643.
- Finkel'stein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampol'skii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaluzhnyi N.E., Pritula N.A., Gol'berg A.L., Yatsenko M.S., Plate N.A. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. N. 1. S. 1.
- Финкельштейн Е.Ш., Ушаков Н.В., Притула Н.А., Андреев Е.А., Платэ Н.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 1. С. 223.
- Наметкин Н.С., Вдовин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 5. С. 1153.
- Вдовин В.М., Наметкин Н.С., Гринберг П.Л. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 799.
- Кукаленко С.С., Мельников Н.Н. // Журн. общ. химии. 1958. Т. 28. № 1. С. 154.
- Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Лебедев Н.К., Ушаков Н.В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1140.

Ring-Opening Metathesis and Thermoinitiated Polymerization of 1-Methyl-1-Norbornenylmethyl-1-Silacyclobutane

E. Sh. Finkel'shtein, N. V. Ushakov, E. B. Portnykh, M. L. Gringol'ts,
K. L. Makovetskii, G. N. Bondarenko, I. Ya. Ostrovskaya, M. P. Filatova,
E. A. Andreev, and A. I. Gol'berg

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii Prospekt 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – Polymerization and other reactions of a new bifunctional monomer-1-methyl-1-norbornenyl-1-silacyclobutane were studied. Metathesis polymerization and copolymerization with norbornene were carried out in the presence of ruthenium- and tungsten-based catalytic systems. The prepared polycyclopentylenevinylenes having cyclobutane moieties are capable of being cross-linked by heating 180 - 200°C due to the opening of the silacyclobutane ring. Thermal polymerization of the above-mentioned monomer and its copolymerization with 1,1-dimethyl-1-silacyclobutane were performed at 160 - 220°C by keeping norbornene bi-cycles intact. Retrodiene decomposition of the norbornene moiety with the elimination of cyclopentadiene takes place at temperatures exceeding 220°C. The structure of the polymers obtained was identified by ¹H, ¹³C NMR, and IR spectroscopy.