

УДК 541(64+49):547.51

КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

© 1994 г. К. Л. Маковецкий

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

Поступила в редакцию 25.03.94 г.

Рассмотрено состояние исследований по метатезисной полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла под влиянием катализаторов типа Циглера–Натта и алкилиденовых комплексов переходных металлов. Впервые приведен обзор работ по аддитивной полимеризации циклоолефинов.

Полимеризация циклических олефинов (ЦО) может протекать в двух основных направлениях (схема 1) за счет раскрытия двойных связей (а) или за счет раскрытия цикла (б):

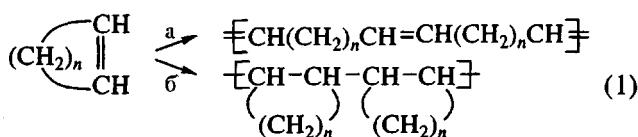


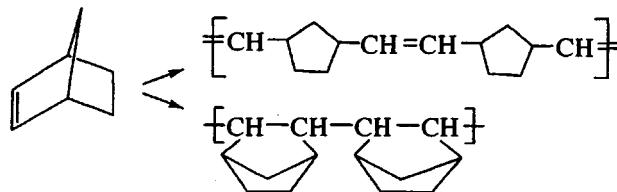
Схема 1

В обоих случаях для инициирования процессов полимеризации могут быть использованы катализитические системы типа Циглера–Натта. Как известно, такие системы состоят из соли или другого соединения переходного металла и сокатализатора, обычно органического соединения металла I – III группы. Основная роль сокатализатора заключается в алкилировании соединения переходного металла для создания связи металл–углерод, по которой и происходит внедрение молекулы мономера. Другими функциями сокатализатора могут быть восстановление переходного металла до валентного состояния, оптимального для его катализитического действия, а также комплексообразование сокатализатора или продукта его превращения в процессе алкилирования с соединением переходного металла. Такое комплексообразование может стабилизировать активный центр или, наоборот, активировать связь переходный металл–углерод.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

Этому направлению полимеризации ЦО за последние 30 лет было уделено значительно больше внимания, чем аддитивной полимеризации. Впервые полимеризация ЦО с раскрытием цикла была, по-видимому, осуществлена в середине 50-х годов в лаборатории фирмы Дюпон [1], но полученные данные не были опубликованы в научной печати. Драматическая история ранних исследований изложена в статье Эльютерио – одного из

пионеров работ в области полимеризации ЦО с раскрытием цикла и метатезиса олефинов [2]. Первой научной публикацией в этой области явилась статья Троетта и сотр. [3], посвященная полимеризации норборнена под влиянием катализитической системы $TiCl_4-LiAl(C_7H_{15})_4$. Направление полимеризации норборнена зависело от соотношения компонентов катализатора: ненасыщенный полимер образовывался при молярных соотношениях $Al : Ti > 1$, тогда как при $Al : Ti < 1$ получался полимер с насыщенными бициклогептановыми звеньями в цепи



Позднее полимер с чередующимися циклопентандиильными и цис-виниловыми группами был получен Сартори с сотр. [4] при использовании системы $MoCl_5-Et_3Al$.

В начале 60-х годов Натта с сотр. было сообщено о полимеризации с раскрытием цикла другого сильно напряженного ЦО – циклобутена [5, 6]. Полимер, являющийся химическим аналогом полибутадиена, был получен с катализаторами циглеровского типа $TiCl_4-Et_3Al$ и $\delta-TiCl_3-Et_3Al$. Было показано, что полимеризация циклобутена происходит только под влиянием катализаторов координационного типа. Активность последних определяется главным образом природой переходного металла (наиболее активны соединения Ti , V , Cr и W , несколько менее активен Mo , а соединения Y , U , Mn , Fe и Co не проявили активности). При полимеризации с соединениями V и Cr были получены насыщенные полимеры с циклобутановыми звеньями в цепи, тогда как Ti , Mo и W катализаторы дали смесь таких полимеров с ненасыщенными полимерами. Подробно полимеризация циклобутена была рассмотрена в работе Далл'Аста [7]. Оказалось, что природа металлоорганического

сокатализатора влияет не только на активность системы, но и на направление полимеризации. Так, VCl_4 в сочетании с Et_3Al дает полимер с 99% циклических звеньев, а с $BuLi$ – только ненасыщенный полимер с 50% *цис*- и 50% *транс*-звеньев.

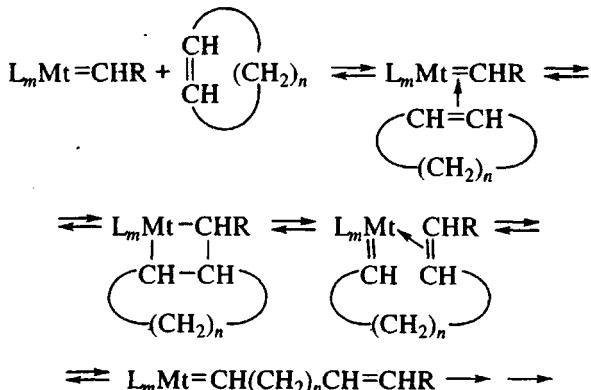
В 1964 г. появилось сообщение [8] о работе Натта с сотр., которым удалось провести полимеризацию с раскрытием цикла малонапряженного циклопентена. Эффективные для циклобутена Ti-катализаторы в этом случае обладали ничтожной активностью. С Mo- и W-системами были получены линейные ненасыщенные полимеры (полипентенамеры), причем катализатор $MoCl_5-Et_3Al$ вызывал образование преимущественно *цис*-, а WCl_6-Et_3Al – преимущественно *транс*-полипентенамера. Вслед за полипентенамерами той же группе исследователей с помощью катализаторов указанного типа удалось получить линейные ненасыщенные полимеры из циклогептена, циклооктена и циклододецина [9], но заполимеризовать циклогексен авторы не смогли. Скорость полимеризаций понижалась с увеличением размера цикла, что наряду с неполимеризуемостью циклогексена указывало на важность термодинамического фактора – напряжения цикла. Полученные полиалкенамеры характеризовались высоким содержанием *транс*-звеньев (75 - 95%) и кристалличностью. В ряду полимеров ЦО температура плавления понижалась от 145°C для C_4 до 23°C для C_5 и постепенно возрастала до 80°C для C_{12} .

Более эффективные катализаторы для полимеризации малонапряженных ЦО были использованы Кальдероном и сотр. [10]. С системой $WCl_6 \cdot EtOH-EtAlCl_2$ оказалось возможным с высокими выходами получить полимеры циклооктена, циклододецина, циклооктадиена-1,5,3-метил- и 3-фенилциклооктена и циклододекатриена-1,5,9. Полимеризация протекала обычно с высокими скоростями при очень низких концентрациях катализатора. Так, полиоктенамер с $[\eta] = 3.5$ дL/g был получен за 0.5 ч с выходом 84% при исходном молярном соотношении ЦО : W = 6400.

ПIONЕРСКИЕ РАБОТЫ НАТТА И КАЛЬДЕРОНА ВЫЗВАЛИ ЛАВИНУ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОСВЯЩЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМ АСПЕКТАМ СИНТЕЗА ПОЛИАЛКЕНАМЕРОВ, ИЗУЧЕНИЮ ИХ СВОЙСТВ И ВОЗМОЖНОГО ПРИМЕНЕНИЯ, А ТАКЖЕ ПО МЕХАНИЗМУ ЭТОЙ НЕОБЫЧНОЙ РЕАКЦИИ. К НАСТОЯЩЕМУ ВРЕМЕНИ ПОЯВИЛАСЬ НЕ ОДНА ТЫСЯЧА СТАТЕЙ И ПАТЕНТНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ, ПОСВЯЩЕННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦО С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА. РАННИЕ РАБОТЫ БЫЛИ ОБОБЩЕНЫ В ОБЗОРНЫХ СТАТЬЯХ [11 - 15] И МОНОГРАФИЯХ [16 - 18]. БОЛЕЕ СВЕЖИЙ МАТЕРИАЛ РАССМОТРЕН В ОБЗОРАХ [19 - 22].

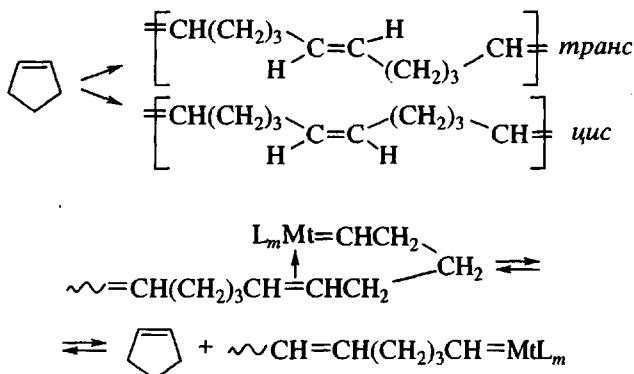
Первоначально предполагалось, что раскрытие цикла при полимеризации ЦО происходит за счет раскрытия связи C–C, смежной с двойной [6]. Однако несколько лет спустя было высказано

предположение [23], что полимеризация ЦО с раскрытием цикла является частным случаем недолго до этого открытой реакции метатезиса олефинов [24], а, следовательно, раскрытие цикла ЦО осуществляется по самой C=C-связи ЦО. Справедливость этого предположения была подтверждена в изящных экспериментах Далл'Аста [25]. Примерно в это же время в работах [26, 27] полимеризацию ЦО было предложено рассматривать как цепной процесс, протекающий в координационной сфере некоторых переходных металлов (W, Mo, Re и др.) под влиянием высокоеффективных и достаточно стабильных центров роста. Цепной характер процесса вытекал из данных [28], показывающих образование полимеров ЦО с очень высокой молекулярной массой уже на самых ранних ступенях реакции. В работе [27] было высказано предположение, что в этих реакциях мы встречаемся с новым типом активных центров – карбеновыми комплексами переходных металлов. Одним из первых экспериментальных свидетельств в пользу металл-карбеновой природы активных центров метатезиса было инициирование полимеризации ЦО карбеновыми комплексами W, образующимися при распаде алифатических диазосоединений под влиянием WCl_6 [29]. Позднее было получено много других, в том числе прямых, доказательств участия карбеновых комплексов в инициировании и росте цепи полиалкенамеров, и в настоящее время металлкарбеновый механизм реакции метатезиса как линейных олефинов, так и ЦО является общепризнанным. Общая схема метатезисной полимеризации ЦО выглядит следующим образом:



Весь процесс включения нового мономерного звена в цепь полиалкенамера состоит из последовательных равновесных актов координации ЦО на атоме металла, связанном с карбеновым лигандом, преобразования такого π -комплекса в металлацикlobутан, распада последнего с образованием π -комплекса с новообразованной связью C=C (или регенерацией исходного π -комплекса ЦО) и, наконец, декоординации ЦО или связи C=C с активного центра. Существенное влияние на протекание брутто-процесса полимеризации

оказывает напряжение исходного ЦО. Энергия напряжения кольца мономера может доходить до 80 - 120 кДж/моль в случае норборнена и циклобутена, что обеспечивает практически полный сдвиг равновесия в сторону образования линейных полимерных структур. Поэтому при полимеризации таких ЦО можно получить количественные выходы линейных полимеров. При низких же величинах энергии напряжения ЦО в процессе полимеризации может реализоваться равновесие полимер-мономер. Впервые его наблюдали при метатезисной *транс*-полимеризации циклопентена [30]:

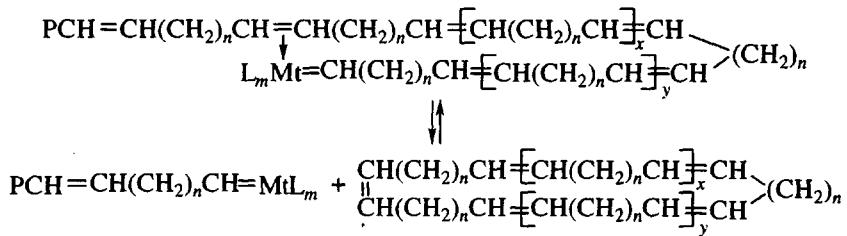


Авторы работы [30] по данным предельных выходов полимера нашли значения равновесных концентраций циклопентена при разных температурах и, используя модифицированное уравнение Гиббса, определили значения изменения энтропии и энталпии при *транс*-полимеризации циклопентена ($\Delta H_p = -18.4$ кДж/моль и $\Delta S_p^0 = -62.3$ Дж/(моль град)). При получении *цис*-по-

липентенамера равновесие полимер-мономер оказалось значительно сильнее сдвинуто в сторону мономера [31], так что достаточно высокие выходы *цис*-полипентенамира можно было получать только при низких температурах. В работе [31] были определены для этого случая значения $\Delta H_p = -15.5$ кДж/моль и $\Delta S_p^0 = -67.7$ Дж/(моль град).

Кроме случая циклопентена, равновесие полимер-мономер наблюдалось также и при полимеризации 3- и 4-метилциклопентенов [32, 33]. При полимеризации ненапряженного циклогексена равновесие полимер-мономер практически полностью сдвинуто в сторону мономера, и получить высокомолекулярные полигексенамеры не удается. Сравнительно недавно было установлено, что олигомерные продукты со строением полигексенамира могут быть все-таки синтезированы при определенных условиях [34].

При полимеризации ЦО с раскрытием цикла реализуется и другой тип равновесия: линейный полимер-макроциклы. Впервые это было показано в работе Скотта и др. [35] для случая полимеризации циклооктена и циклооктадиена. Растворящий карбеновый активный центр может реагировать не только со связями C=C мономера, но и с любой связью C=C, имеющейся в реакционной системе. При высоких исходных концентрациях ЦО в начале полимеризации образуются, как указано выше, высокомолекулярные линейные полимеры. Однако по мере расходования мономера возрастает вероятность реакции растворящего карбенового центра со связями C=C собственной полимерной цепи, что приводит к образованию макроциклических продуктов

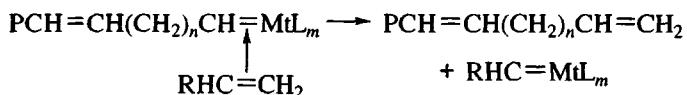


При проведении полимеризации ЦО в разбавленных растворах при концентрациях мономера ниже некоторой характеристической макроциклические олигомеры становятся единственными продуктами реакции.

По тому же механизму линейные ненасыщенные полимеры в растворе в присутствии катализаторов метатезиса подвергаются деструкции с об-

разованием низкомолекулярных продуктов – смеси циклических и линейных олигомеров [35 - 37].

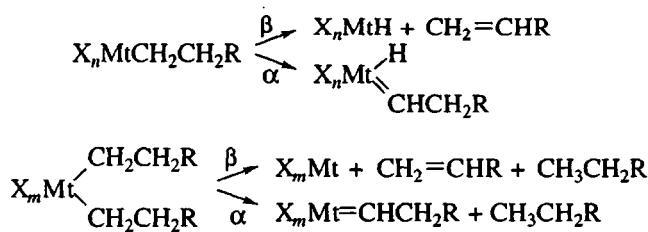
Если при полимеризации ЦО с раскрытием цикла в системе присутствуют линейные олефины, то они участвуют в реакции сометатезиса с двойными связями полимерной цепи, играя роль агентов передачи цепи



Добавки небольших количеств α -олефинов в процессе полимеризации различных ЦО широко используют для регулирования молекулярной массы полимеров.

Для полимеризации ЦО с раскрытием цикла предложено множество катализаторов, содержащих соединения переходных металлов V - VII групп – W, Mo, Re, реже Ta и Nb. ЦО с высокой энергией напряжения цикла (циклогексен, норборнен и их производные) полимеризуются также под влиянием некоторых Ti-катализаторов, а также галогенидов или комплексов Ru, Ir и Os в полярных средах. С практической точки зрения наиболее удобными для полимеризации ЦО являются гомогенные катализитические системы циглеровского типа, состоящие из солей, чаще галогенидов, W или Mo и сокатализаторов, которыми обычно являются органические производные Al и Sn, но могут быть также алкилы Li, Mg, некоторые Si-органические соединения (гидридсиланы [38], аллилсиланы [39], силациклобутаны [40]). В отдельных случаях в качестве сокатализаторов могут выступать даже органические соединения – алифатические диазосоединения [29], некоторые ЦО и монозамещенные ацетилены (использование последних подробно рассмотрено в работе [33]).

Как известно, основной функцией сокатализатора в циглеровских системах является алкилирование соединения переходного металла. В случае аддитивной полимеризации последовательное внедрение ненасыщенных мономеров по σ -связи переходный металл-углерод приводит к образованию полимерных продуктов. Обычно значительная часть таких связей в силу их нестабильности распадается еще до внедрения мономера. Основным направлением распада σ -алкильных производных переходных металлов является реакция β -элиминирования, приводящая в итоге к образованию эквимолярных количеств алкана и алкена и восстановленного соединения переходного металла [41]. В работах [42, 43] установлено, что β -распад σ -алкильных производных переходных металлов практически всегда сопровождается (хотя бы в небольшой степени) другой реакцией разложения – α -элиминированием (или α -диспропорционированием в случае диалкильных производных). Эта реакция приводит к возникновению карбеновых комплексов переходных металлов, являющихся активными центрами полимеризации ЦО с раскрытием цикла



В работах [42, 43] образование таких карбено-вых комплексов было зафиксировано выделением продуктов их взаимодействия с $\text{Me}_3\text{SiCH=CH}_2$. Прямое спектроскопическое наблюдение метиленового комплекса W, образующегося в системе $\text{WCl}_6\text{--Me}_4\text{Sn}$, было осуществлено в работе [44].

Катализаторы циглеровского типа нашли широкое применение в процессах полимеризации ЦО с раскрытием цикла. Наиболее обычным компонентом таких систем является WCl_6 (или $WOCl_4$), алкилирование которого протекает даже при действии таких мягких алкилирующих агентов, как тетраалкилолово, аллилсиланы или ацетилены. В начале 70-х годов особое внимание исследователей привлекла полимеризация циклопентена, полимер которого с высоким содержанием *транс*-звеньев (*транс*-полипентенамер) оказался близким по комплексу свойств к НК [45, 46]. Множество патентов было посвящено синтезу этого полимера и различным вариантам катализитических систем (преимущественно циглеровского типа) для проведения полимеризации циклопентена [46, 47]. К сожалению, резкий рост цен на нефтепродукты в последующие годы заставил законсервировать близкие к реализации планы промышленного производства *транс*-полипентенамира. Другой изомер этого полимера, *цикло*-полипентенамер, не обладающий высокими физико-механическими характеристиками, тем не менее представляет серьезный интерес как морозостойкий каучук. Он имеет самую низкую температуру стеклования ($-115^{\circ}C$) из всех полимеров с углеводородной основной цепью, причем практически не кристаллизуется до этой температуры. Известно лишь несколько систем, обеспечивающих получение полипентенамира с высоким содержанием *цикло*-звеньев [28, 39, 48 - 51]. По-видимому, наиболее удобным катализатором для этой цели является система на основе WCl_6 и тетрааллилсилана или диметилдиаллилсилана [39, 52].

С начала 80-х годов фирма "Hüls AG" начала промышленный выпуск полиоктенамера [53] – полимера, получаемого полимеризацией циклооктена в присутствии катализаторов типа WCl_6 -алюминий-органические соединения. Этот сравнительно низкомолекулярный полимер, известный под торговой маркой "Vestenamer 8012", содержит 80% *транс*-звеньев и имеет $T_{\text{пл}} = 51^\circ\text{C}$ (позднее фирма начала выпускать и другой тип полиоктенамера с 62% *транс*-звеньев и более низкой температурой плавления). Он оказался очень ценным компонентом резиновых смесей; в частности добавка его в количестве 10 - 20% резко повышает прочность невулканизированных смесей даже на основе НК. Подробно свойства

"Vestenamer 8012" и резиновых смесей с его участием рассмотрены в работе [54].

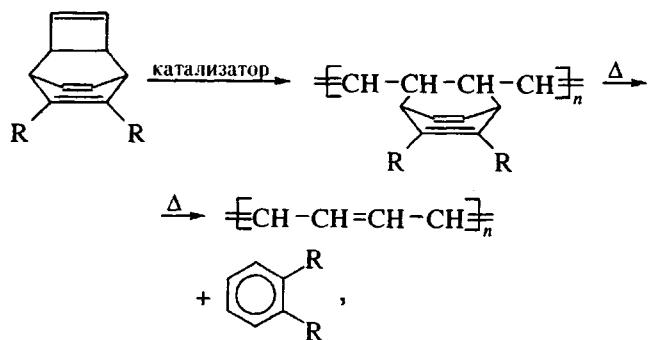
Возможности получения полиалкенамеров полимеризациейmonoциклических олефинов ограничены их доступностью (фактически легкодоступными соединениями можно считать лишь циклопентен, циклооктен и циклододецен, а также циклооктадиен-1,5 и циклододекатриен-1,5,9). Этим обусловлен тот факт, что с конца 70-х годов интерес исследователей в значительной степени переключился на полимеризацию би- и полициклических олефинов, особенно разнообразных производных норборнена и норборнadiена, удобным методом синтеза которых является хорошо изученная реакция Дильса-Альдера.

Сам норборнен, получаемый реакцией циклопентадиена с этиленом, в зависимости от природы использованного катализатора может при полимеризации образовывать разнообразные полимеры, отличающиеся микроструктурой и способностью к кристаллизации (ссылки на получение разных типов полимеров норборнена можно найти в работах [55, 56]). Наибольший интерес вызвал аморфный полинорборнен с высоким содержанием *транс*-звеньев и высокой молекулярной массой ($>10^6$), получаемый с катализатором на основе RuCl_3 в спиртовой среде. Он нашел применение для изготовления резин, обладающих уникальными вибро- и звукогасящими характеристиками [56]. С конца 70-х годов фирмой "CdF Chimie" был начат выпуск этого полимера под торговой маркой "Norsorex".

За последние 15 лет различными исследовательскими группами с использованием катализаторов циглеровского или близкого типа получено множество полимерных производных норборнена, содержащих разнообразные заместители, преимущественно в положениях 5 и 6. В кратком обзоре не представляется возможным более или менее подробно обсудить эти работы. Ограничимся тем, что сошлемся на ряд публикаций, главным образом последнего времени, в которых описан синтез полимеров норборнена, содержащих одну или несколько метильных групп [16], сложноэфирные [57], нитрильные [58], аминогруппы [59], хлор и хлорметильные группы [60, 61], фтор и перфторалкилы [62, 63], органоборановые группы [64], разнообразные кремнийорганические заместители [60, 65], ароматические структуры [66, 67].

Следует упомянуть о двух интересных направлениях полимеризации ЦО с раскрытием цикла, где также с успехом были использованы катализаторы метатезиса циглеровского типа. Это так называемый "Даремовский" способ получения полиацетилена и синтез нового конструкционно-

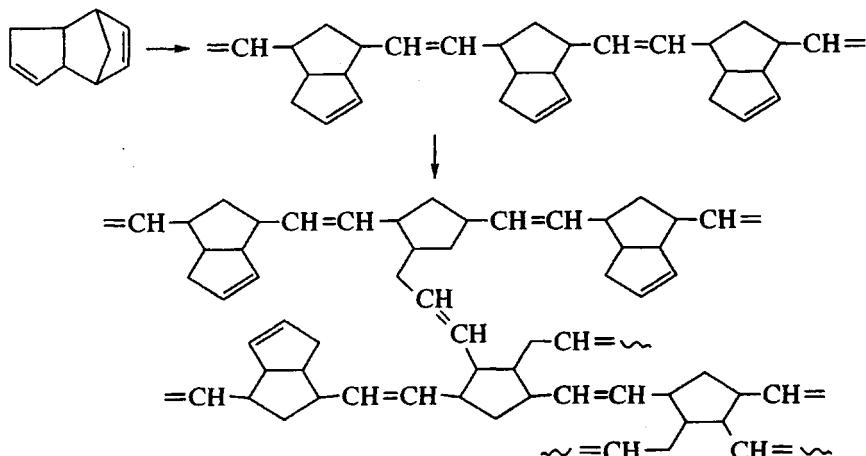
го полимерного материала из дициклопентадиена (ДЦПД). Фист [68] предложил оригинальный путь получения пленок из полиацетилена путем метатезисной полимеризации полициклических соединений, производных трицикло-[4.2.2.0^{2,5}]-декатриена-3,7,9, с последующей термоинициированной обратной диеновой реакцией полученного полимера-предшественника



где $R = \text{CF}_3, \text{COOMe}, \text{H}$.

В результате может быть получен очень чистый полиацетилен со свойствами, отличающимися от свойств полимера, синтезированного по методу Шираакава. Несколько подробнее развитие этого способа будет рассмотрено ниже.

Метатезисную полимеризацию ДЦПД наблюдали еще в конце 60-х годов [69, 70]. Однако тогда с невысокими выходами были получены либо олигомеры, либо нерастворимые продукты. Во второй половине 80-х годов исследователям фирм "Hercules" [71] и "BF Goodrich" [72] удалось превратить образование сшитого полимера из недостатка в достоинство за счет применения высокоэффективных катализаторов и использования технологии реакционного инжекционного формования (RIM-процесс). Была разработана близкая к идеалу технология получения изделий непосредственно из мономера, исключающая стадии выделения полимера и переработки его в изделия. Суть метода заключается в том, что два отдельных потока, состоящие из растворов катализатора (например, феноксихлорида вольфрама) и сокатализатора (диалкилалюминийхлорида) в ДЦПД, поступают в головку смешения и оттуда сразу в форму. Сам процесс получения изделия протекает в условиях, близких к адиабатическим. Вначале происходит линейная полимеризация ДЦПД за счет раскрытия напряженного норборненового кольца со значительным выделением тепла. Температура в форме достигает 150 - 200°C, и в этих условиях в реакцию метатезиса вступает малоактивная связь C=C циклонентенового кольца, что обеспечивает высокую плотность сшивки образующегося полимера



Методом RIM-процесса из ДЦПД [71] или смеси его с другими полициклическими олефинами [72] можно получать крупногабаритные тонкостенные изделия (корпуса минитракторов, снегоходов и т.д.). Получаемые материалы характеризуются чрезвычайно удачным сочетанием высокого модуля изгиба и высокой ударной прочности.

Особое место среди катализаторов полимеризации ЦО с раскрытием цикла занимают индивидуальные карбеновые (алкилиденовые) и металлациклобутановые комплексы. Несмотря на сложность синтеза таких соединений, они приобрели в последнее время большое значение, особенно после того, как было показано, что некоторые из них способны эффективно инициировать "живущую" полимеризацию напряженных бициклических мономеров типа норборнена.

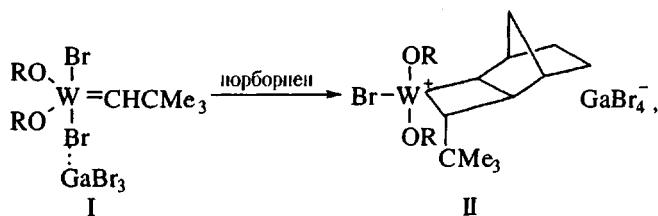
Впервые индивидуальный карбеновый комплекс формально-нульвалентного вольфрама $(CO)_5WCPH_2$ был успешно использован Катцем с сотр. [73] для полимеризации циклобутена, циклопентена, циклогептена, циклооктена и норборнена. Сильно напряженные ЦО, циклобутен и норборнен, с умеренной активностью вступают в полимеризацию и под влиянием малоактивного комплекса Фишера $(CO)_5WC(OMe)Ph$ [74]. Добавка к комплексам этого типа кислот Льюиса не только делает их активными в полимеризации малонапряженных ЦО, но и в отдельных случаях приводит к фантастически высокой активности. Так, в работе [75] высокоэффективная полимеризация циклопентена протекала с катализатором $(CO)_5WC(OMe)Ph-TiCl_4$ (1 : 150) при молярном соотношении мономер : W = 5×10^5 . Еще более впечатляющую активность показал катализатор [76], состоящий из эквимолярных количеств карбенового комплекса *транс*-Br(CO)₄WCPh и TiCl₄ (или другой кислоты Льюиса), который дал полипентенамер с выходом 8% даже при молярном соотношении циклопентен : W = 10^9 (!).

Бурное развитие исследований по использованию алкилиденовых комплексов в качестве инициаторов полимеризации ЦО последовало после появления сообщений о синтезе новых комплексов, в которых переходный металл (W, Mo, Ta) находится в более высоком окислительном состоянии, чем в карбеновых комплексах Фишера. Один тип таких комплексов общей формулы $(RO)_2W(CHCMe_3)X_2$ (R – алкил, например, непентил, X – галоген) был получен группой исследователей Страсбургского университета [77, 78]. В сочетании с кислотами Льюиса типа Al₂X₆ или Ga₂X₆ они оказались очень эффективными в реакции метатезиса. Еще большее значение приобрели Шроковские алкилиденовые комплексы общей формулы $(RO)_2M(NAr)(CHCMe_2R')$, где M – W или Mo, R – (CF₃)₂(CH₃)C, CF₃(CH₃)₂C или CMe₃, R' – Me или Ph и Ar – 2,6-диизопропилфенил. Комплекс W был впервые синтезирован в работе [79], Mo-аналог – в работе [80]. Практически одновременно Граббсом с сотр. было показано, что ранее полученные бис-(цикlopентадиенил)титанациклобутановые комплексы вызывают метатезисную полимеризацию норборнена [81].

Использование индивидуальных алкилиденовых комплексов и титанациклобутанов впервые дало возможность проследить с помощью ЯМР-спектроскопии за всеми стадиями роста цепи в полимеризации ЦО и прямыми экспериментальными методами подтвердить ранее постулированную схему механизма реакции метатезиса ЦО, предполагающую последовательное чередование металл-карбеновых и металлациклобутановых промежуточных комплексов. Еще более существенно, что полимеризация напряженных ЦО под влиянием инициаторов этого типа в определенных условиях протекает без наложения реакций обрыва и передачи цепи, т.е. подобно литиевой полимеризации стирола или сопряженных диенов имеет "живущий" характер.

По-видимому, впервые возможность "живущей" полимеризации ЦО с раскрытием цикла

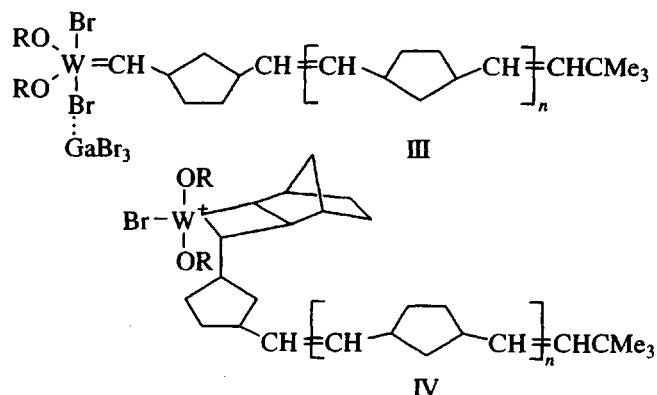
была установлена в работе [82]. Полимеризация норборнена и ряда его метилзамещенных производных инициировалась системой $(Me_3CCH_2O)_2W(CHCMe_3)Br_2(I)-GaBr_3$, способной практически мгновенно полимеризовать норборнен при комнатной температуре даже при молярном соотношении мономера : $W = 4000$. За протеканием инициирования и образованием полимера наблюдали непосредственно в приборе ПМР при температурах $-33 \dots 0^\circ C$. Исходный комплекс I частично превращался в новые карбеновые комплексы, содержащие раскрытое звенья норборнена. Добавление новой порции мономера при $-33^\circ C$ с последующим подогреванием до $20^\circ C$ приводило к дальнейшему превращению комплекса I и росту числа звеньев мономера в "растущих" комплексах. В последующей работе [83] реакции, протекающие в этой системе, более подробно изучены методом ПМР при низких температурах. При $-73^\circ C$ взаимодействия комплекса I с 1 экв. норборнена не наблюдалось, но при $-53^\circ C$ комплекс I медленно превращался в новый комплекс II – катионный металлациклогубтан с противоионом $GaBr_4^-$



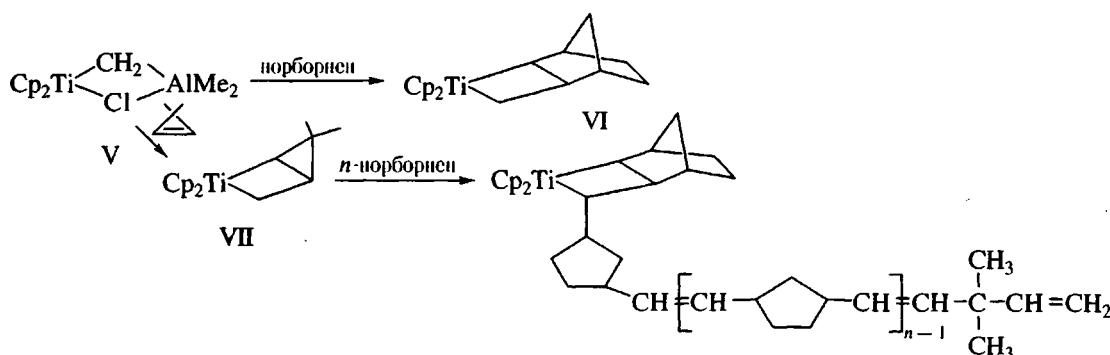
где R – неопентил.

После нагревания реакционной смеси до $-28^\circ C$ концентрация комплекса II понижается и появляются два новых набора сигналов. Один из них соответствует растущему карбеновому ком-

плексу III, уже наблюдавшемуся в работе [82], другой – растущему металлациклогубтановому комплексу IV



Комплекс IV медленно исчезает при больших временах реакции при повышении температуры и единственным наблюдаемым продуктом остается комплекс III. Таким образом, авторы наблюдали все характерные для метатезиса стадии превращения инициирующего карбенового комплекса в металлациклогубтан, ортогональное расщепление последнего с образованием первого члена ряда растущих W-карбеновых комплексов и образование и взаимопревращение металл-карбенов и металлациклогубтанов при присоединении последующих молекул норборнена. "Живущую" полимеризацию норборнена под влиянием титанациклогубтановых инициаторов впервые наблюдали в работе Граббса с сотр. [81]. Взаимодействием реагента Теббе (V) с норборненом или с титанациклом, полученным при реакции соединения V с 3,3-диметилциклоопреном, синтезированы титанациклогубтановые комплексы VI и VII, которые при $65^\circ C$ вызывали полимеризацию норборнена



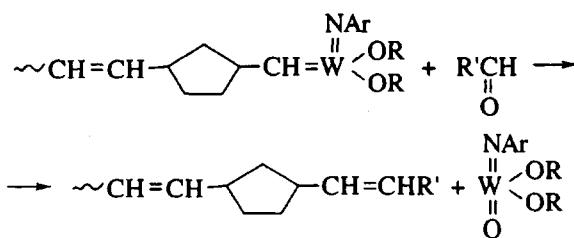
(Cp – цикlopентадиенил).

Процесс имел все характерные черты "живущей" полимеризации: очень узкое ММР ($M_w/M_n = 1.08 - 1.13$), высокую эффективность инициирования (наблюдали по ПМР), возможность контроля за M_n полимера, отсутствие об-

рыва и передачи цепи и сохранение до конца полимеризации связи Ti с полимерной цепью. В отсутствие мономера "живущий" полинорборнен стабилен при $20^\circ C$, но при $60^\circ C$ начинается деструкция полимера с расширением его ММР. Установленный в работе [81] нулевой порядок полимеризации по концентрации норборнена предполагает наличие

определенной скоростью стадии, которая не включает мономер. Полагают, что такой стадией является мономолекулярное расщепление металлацикла VII с последующим быстрым "схватыванием" норборнена возникшим карбеновым комплексом. В отличие от результатов работ [82, 83] в ПМР-спектрах реакционной смеси наблюдались только растущие металлациклобутановые комплексы.

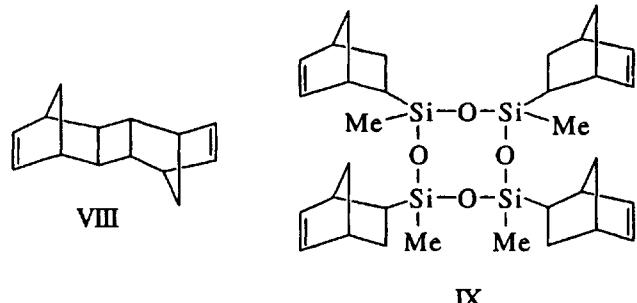
"Живущую" полимеризацию норборнена вызывают при 50°C также комплексы $(RO)_3Ta(CHCMe_3)(TGF)$, где R – 2,6-дизопропил- или 2,6-диметилфеноксид [84, 85]. Монодисперсный полинорборнен ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.03 - 1.07$) был получен в ходе "живущей" полимеризации с использованием в качестве инициатора Шроковского комплекса $(Me_3CO)_2W(NAr)(CHCMe_3)$ [86]. Полимеризация эффективно протекала при комнатной температуре, причем скорость инициирования была лишь слегка ниже скорости роста цепи. Металл-карбеновая связь W с концом растущей цепи сохранялась до конца процесса. Для ее разрушения использовали реакцию карбеновых комплексов с карбонильными соединениями (кетонами или, предпочтительно, альдегидами), аналогичную реакции Виттига



Алкилиденовые комплексы W и Mo и титанациклобутаны нашли применение и для проведения "живущей" полимеризации других напряженных ЦО. Полимеры производных норборнена и норборнadiена, содержащих функциональные группы, значительно удобнее синтезировать с использованием более стабильных к действию таких групп молибденовых комплексов Шрока. В работах [20, 87] описано получение "живущих" полимеров производных норборнена с карбоксиметильными, ацетоксильными, нитрильными, 2-брометрафторэтильными и другими заместителями под влиянием комплекса $(Me_3CO)_2Mo(NAr)(CHCMe_3)$. С использованием того же инициатора были синтезированы обладающие высокой тактичностью *транс*-полимеры 5,6-бис-(карбметокси)- и 5,6-бис-(трифторметил)норборнadiенов [88]. Последний отличался особенно высокой стереорегулярностью и имел $T_{\text{пл}} = 200^\circ\text{C}$. Полибутадиен, состоящий из блоков *цис*- и *транс*-звеньев с индексом полидисперсности 1.03 - 1.07 получен полимеризацией циклобутена [89] с инициатором $(Me_3CO)_2W(NAr)(CHCMe_3)$ при добавке в систему

PMe_3 . Следует упомянуть и о получении с помощью алкилиденовых комплексов жидкокристаллических полимеров на основе замещенных норборнена [90].

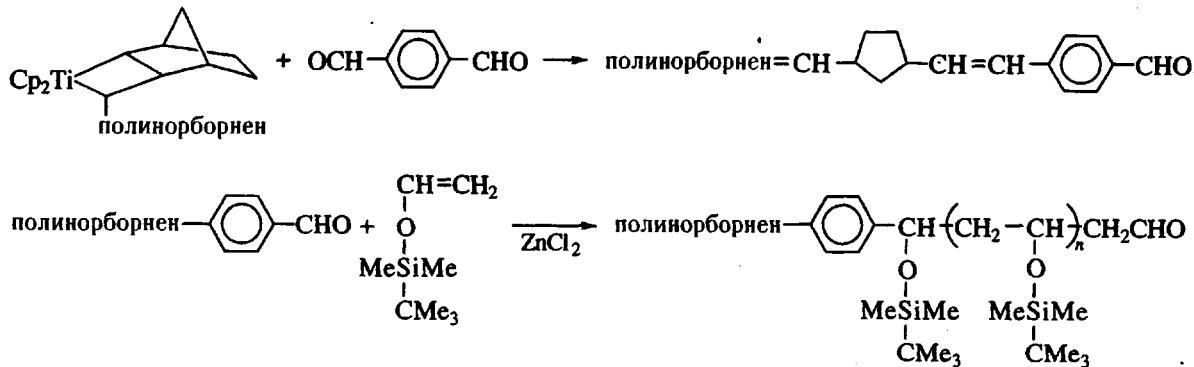
"Живущий" характер полимеризации напряженных ЦО с указанными инициаторами открыл интересные возможности для синтеза разнообразных "звездообразных" полимеров, блок- и привитых сополимеров. В работе Граббса с сотр. [91] были синтезированы би- и тетрафункциональные титанациклобутановые инициаторы взаимодействием комплекса VII с пентациклотетрадекадиеном – димером норборнadiена (VIII) и продуктом, полученным при гидросилировании норборнadiена тетраметилциклотрасилоксаном (IX)



Эти инициаторы были использованы для синтеза 2- и 4-лучевых полинорборненов с ММ до 11000 и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.15 - 1.49$. Многолучевые полинорборнены были получены также под влиянием W и Mo алкилиденовых комплексов [92, 93].

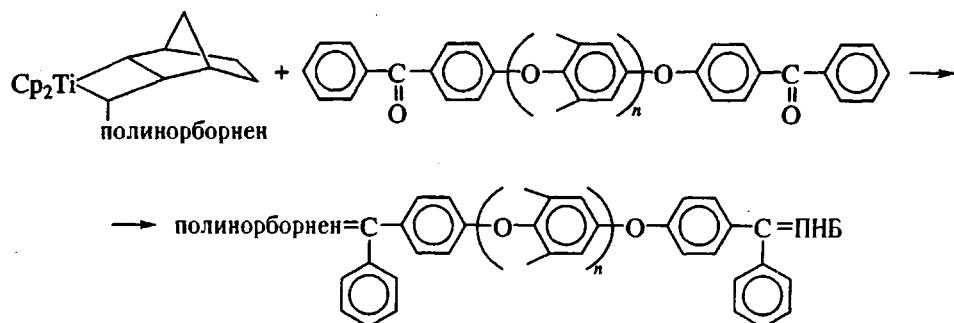
Титанациклобутаны были применены Граббсом с сотр. [94] для синтеза блок-сополимеров норборнена с ДЦПД, бензо- и 6-метилбензонорборнadiеном. Позднее было синтезировано большое число двух- и трехблочных сополимеров норборнена с различными его производными. Отмечено, что при использовании как титанациклобутанов, так и W или Mo алкилиденовых инициаторов образующиеся блок-сополимеры сохраняли достаточно узкое ММР, если в качестве сомономеров брали напряженные ЦО.

Оригинальный путь синтеза блок-сополимеров с "переключением" метатезисного механизма полимеризации на иной был предложен Граббсом (краткий обзор этих работ см. в работе [95]). Для этой цели использовали способность металл-карбеновых комплексов реагировать с карбонильными соединениями. Взаимодействием "живущих" полимеров норборнена или экзо-ДЦПД, сохраняющих титанациклические группы на конце цепи, с терефталевым альдегидом получали полимеры с концевыми *n*-формилстирильными группами, с которыми в присутствии $ZnCl_2$ проводили блок-сополимеризацию с силилвиниловым эфиром по типу алдольной конденсации с переносом группы

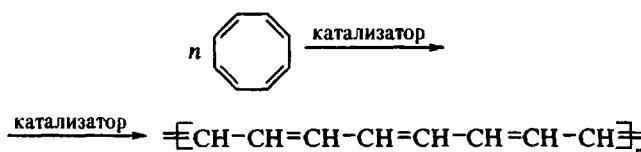


Силилэфирные группы в таких сополимерах легко могут быть превращены в гидроксильные. Был использован и другой вариант синтеза необычных

блок-сополимеров – взаимодействие “живущего” Ti-полинорборнена с поли(2,6-диметилфениленоксидом), содержащим концевые кетоновые группы



Очень любопытным и перспективным оказалось использование индивидуальных карбеновых и металлацикlobутановых комплексов для получения полисопряженных полимеров. Эти исследования развивались в нескольких разных направлениях. Граббсом с сотр. [96] с помощью инициатора $[(CF_3)_2MeCO]_2W(NAr)(CHCMe_3)$ была проведена полимеризация циклооктатетраена (ЦОТ) в отсутствие растворителя и получен серебристый материал, идентичный полиацетилену

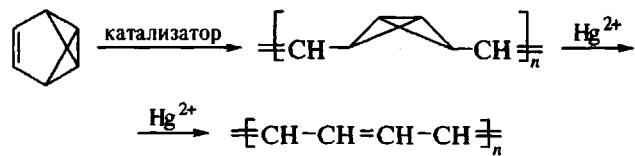


Он имел удельную электропроводность $\sigma < 10^{-8}$ См/см, а после допирования йодом она возросла до 50 - 350 См/см. Были также получены сополимеры ЦОТ с циклооктадиеном-1,5 и норборненом. В последних длинные цепи сопряжения были зафиксированы даже при содержании норборнена 80%. При полимеризации в разбавленных растворах основным продуктом превращения ЦОТ был бензол, образующийся за счет деструкции полимера.

В работах [97, 98] была исследована полимеризация производных ЦОТ, содержащих различные заместители (метил, *n*-, *втор-* и *трет-*бутил, октил, октадецил, неопентил, фенил, триметилси-

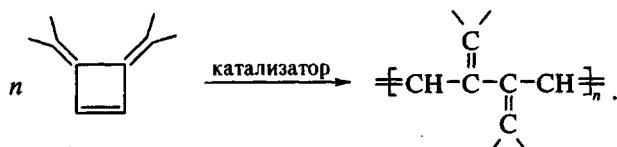
лил). Полученные полимеры были аморфны, имели *цик*-форму и длинные цепи сопряжения. При нагревании до 100 - 160°C происходила изомеризация их в *транс*-форму. Присутствие в цепи вторичных или третичных групп понижало длину сопряжения, но повышало растворимость. Допирование йодом *транс*-форм полимеров ЦОТ с метильными, октильными и неопентильными заместителями повышало значения σ до 50 См/см.

Для получения полисопряженных систем использовали и другие подходы. В работах [99, 100] исследована полимеризация очень сильно напряженного валентного изомера бензола – бензвалена под влиянием W-алкилиденовых комплексов Шрока. Полученные аморфные полимеры с бицикlobутановыми звеньями и *цик*-связями C=C в цепи образовывали прочные гибкие пленки, которые при действии растворов солей Hg²⁺ или Ag⁺ в ТГФ превращались в блестящий серебристый полиацетилен



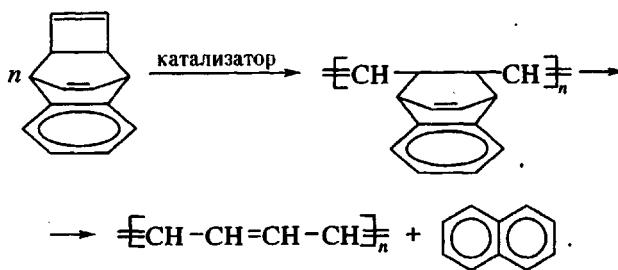
Он имел σ до 10⁻⁵ См/см, а после допирования I₂ в ориентированном состоянии – ~50 См/см.

При полимеризации 3,4-бис-(изопропилиден)цикlobутена под влиянием титанациклогубтановых инициаторов [101, 102] получен хорошо растворимый белый полимер с $M = (10 - 50) \times 10^3$, образующий прозрачные гибкие пленки. Несмотря на присутствие чередующихся связей C=C делокализация π -электронов по цепи отсутствует из-за стерических причин, обусловливающих некoplanарность звеньев цепи



Однако сильно додированный полимер приобретает металлический блеск и становится электропроводным (σ достигает 185 и 600 См/см при додировании соответственно AsF_5 и I_2) [102]. Додированные йодом пленки сохраняли гибкость. Были синтезированы также блок-сополимеры этого производного циклобутена и норборнена с хорошими механическими свойствами.

Выше упомянуто о синтезе полиацетилена по так называемому Даремовскому методу полимеризации производных трициклодекатриена с помощью катализаторов циглеровского типа (WCl_6-Me_4Sn). Однако процесс протекает с плохо контролируемой кинетикой и дает полимер с широким ММР. Граббс для тех же целей использовал титанациклогубтановые инициаторы. В работе [103] проведена полимеризация 7,8-бензотрицикло-[4.2.2.0^{2,5}]-декатриена-3,7,9 с инициатором VII. Как и при полимеризации норборнена процесс протекал по механизму "живых" цепей. Полученный с количественным выходом растворимый полимер при нагревании отщеплял нафталин, превращаясь в полиацетилен



Блок-сополимеры типа АВ и АВА (А – полинорборнен, В – полимер 7,8-бис-(трифторметил)трициклодекатриена) были получены с Mo-комплексом Шрока [104]. Ретродиеновую реакцию полученных сополимеров проводили при температуре выше 90°C в разбавленном растворе или в тонкой пленке. Наблюдали количественное отщепление гексафторметила и образование полиацетиленовых блоков. Ряд двублочных сополимеров аналогичного типа был синтезирован в работе [105]. Морфологические характеристики пленок сопо-

лимеров изучены методами просвечивающей электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и рентгено-флуоресцентного анализа. Наиболее подробно изучены блок-сополимеры *n*-диметоксибензотрициклодекатриена с (триметоксисилил)норборненом различного состава. Найдено, что после отщепления диметоксинафтилина и образования полиацетиленовых блоков они сохраняют микрофазное разделение с образованием самоассоциирующихся полиацетиленовых структур, диспергированных в матрице полимера замещенного норборнена. Вопросы синтеза и свойств подобных материалов рассмотрены детально в обзоре Шрока [20].

Мы не коснулись в этой части обзора ряда интересных аспектов использования "живущей" полимеризации под влиянием алкилиденовых комплексов W и Mo, в частности вопросов получения электроактивных (редокс) [106], металлоконтактирующих [107] и других полимеров. К сожалению, применение алкилиденовых комплексов в полимерном синтезе сдерживается их исключительно высокой стоимостью (по оценке Штрека [108] она может составлять ~7000 DM за 1 моль; лабораторная стоимость намного выше). В обзоре не нашли также отражения интересные работы по полимеризации ЦО в полярных средах. В заключение к этому разделу можно сказать, что метатезисная полимеризация ЦО с раскрытием цикла сейчас превратилась в очень перспективное как в научном, так и в практическом отношении направление в области полимерной химии.

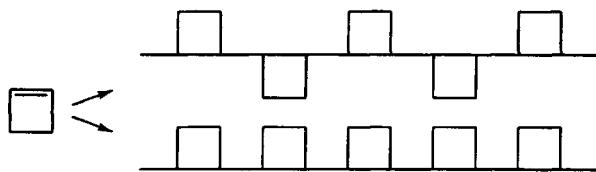
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С РАСКРЫТИЕМ СВЯЗЕЙ C=C

Это направление не имеет принципиальных отличий от обычной аддитивной полимеризации винильных мономеров линейной структуры. Полимеризация ЦО по схеме (16) приводит к образованию насыщенных полимеров с циклическими звеньями в основной цепи. Присутствие в ЦО внутренних связей C=C делает их малоактивными в полимеризации под влиянием инициаторов различной природы. Наиболее приемлемыми катализаторами для полимеризации, по-видимому, должны быть системы катионного типа. Однако и в этом случае серьезные стерические затруднения, возникающие на стадии роста цепи, а также склонность катионных активных центров к различным реакциям ограничения цепи приводят обычно к образованию олигомеров или низкомолекулярных полимеров ЦО. Такие олигомерные продукты были получены, например, при полимеризации цикlopентена [109] и норборнена [110 - 112] под влиянием кислот Льюиса; недавними примерами являются катионная полимеризация тетрацикло-[4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}]-додецина-3 (ТЦД) –

аддукта норборнена и циклопентадиена [113] и алкилнорборнена [114].

Значительно меньшие стерические затруднения реализуются при сополимеризации ЦО с α -олефинами (этиленом), что позволяет эффективно получать высокомолекулярные сополимеры. Так, уже в 1962 г. Натта с сотр. сообщили [115] о синтезе сополимеров этилена с циклопентеном и циклогептеном под влиянием ванадиевых катализаторов координационного типа. Дальнейшее развитие этого направления привело к промышленной реализации процесса получения важного СК – тройного сополимера этилена, пропилена и несопряженного циклического диена (ДЦПД, этилиденнорборнена), содержащего небольшое количество активных в вулканизации двойных связей.

Впервые полимеризация ЦО по схеме (1б) с образованием высокомолекулярных полимеров была проведена Натта [5, 6]. При использовании циглеровских систем на основе соединений ванадия при температуре -50°C были получены кристаллические полимеры циклобутена, содержащие циклобутановые кольца в основной цепи:

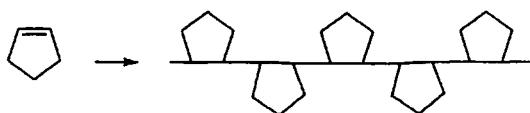


Ацетилацетонаты V и Cr в сочетании с Et_2AlCl , а также система $\text{VCl}_4-\text{Et}_3\text{Al}$ вызывали образование полициклобутена, тогда как продукт полимеризации в присутствии катализаторов на основе соединений Ti, Mo и W представлял собой смесь полициклобутена с полибутиленамером, возникающим при раскрытии кольца циклобутена. Насыщенные полимеры циклобутена, полученные с системами $\text{V}(\text{AcAc})_3-\text{Et}_2\text{AlCl}$ и $\text{VCl}_4-\text{Et}_3\text{Al}$, существенно отличались по свойствам: первый был растворим в кипящем хлорбензоле и тетралине и имел $T_{\text{пл}} \sim 210^{\circ}\text{C}$, тогда как второй был нерастворим в органических растворителях и имел $T_{\text{пл}} \sim 150^{\circ}\text{C}$. Авторы [6] полагали, что один полимер имеет эритро-диизотактическую, а другой – эритро-дисиндиотактическую структуру, однако отнесение образцов сделать не удалось. Позднее, в работе [7] к первому типу были отнесены полимеры циклобутена, синтезированные в присутствии хромовых катализаторов, π -аллилниль-бромида в этаноле, RhCl_3 в воде и с системой $\text{VCl}_4-\text{Et}_3\text{Al}$; эритро-дисиндиотактическая структура приписана полициклобутену, полученному с системой $\text{V}(\text{AcAc})_3-\text{Et}_2\text{AlCl}$. Подобные же закономерности были получены в этой работе и для полимеризации 3-метилциклобутена. Насыщенные полимеры двух других замещенных циклобутенов, бицикло-[4.2.0]-октена-7 и бицикло-[3.2.0]-

гептадиена-2,6, синтезированы Далл'Аста [116] при использовании V, Cr, Ni, Rh и Pd катализаторов, тогда как системы на основе Ti, W, Ru и Ir приводили к раскрытию четырехчленного кольца. Сам циклобутен был заполимеризован в насыщенные полимеры с характеристическими вязкостями не выше 0.2 под влиянием π -аллильных соединений Ni или их комплексов с кислотами Льюиса в работе [117]. Следует отметить, что в этой же работе упоминается и о получении с небольшими выходами насыщенных полимеров циклопентена, норборнена и циклооктена, которые не были охарактеризованы.

Норборнен, который за последние 10 - 15 лет стал модельным мономером для изучения реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, также способен образовывать насыщенные полимеры за счет раскрытия связей C=C. По-видимому, впервые такую полимеризацию наблюдали в работах [3, 4] в присутствии катализаторов $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4-\text{TiCl}_4$ и $\text{Et}_3\text{Al}-\text{TiCl}_4$, когда отношение Al : Ti было меньше 1. Несколько других ссылок на подобные исследования можно найти в работе [111]. Отметим, что до 1989 г. никаких сообщений о получении высокомолекулярных полинорборненов, образующихся по аддитивной схеме, нами не обнаружено.

Новое поколение циглеровских катализаторов, состоящих из металлоценов и метилалюмоксана и открытых в начале 80-х годов [118], оказалось чрезвычайно эффективным не только в полимеризации этилена и пропилена, но и для получения полимеров ЦО. Высокомолекулярный полимер с циклопентановыми звеньями в цепи был впервые получен полимеризацией циклопентена Каминским и сотр. [119, 120] при использовании каталитической системы этилен-бис-(инденил)цирконоценхлорид-метилалюмоксан. Полициклопентен был получен при 30°C с выходом 2.2 кг (г Zf) $^{-1}$ ч $^{-1}$. Этот полимер был совершенно нерастворим в органических растворителях, обладал кристалличностью и имел $T_{\text{пл}}$ выше 420°C в инертной атмосфере. Судя по данным спектров твердотельного ЯМР ^{13}C , ИК-спектров и рентгенографии, полимер представлял собой изотактический полициклопентен, образующийся в результате 1,2-присоединения мономера



Более детально полимеризация циклопентена описана в работе [121]. Активность катализатора в полимеризации циклопентена сильно зависела от природы используемого цирконоцена (табл. 1). Катализатор на основе $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ оказался совершенно неактивным; полимеризация протекала только в присутствии хиральных цирконоценов.

Поскольку нерастворимость полициклопентена не позволяла определить его структуру, авторы постарались получить растворимые олигомеры, проводя полимеризацию при более высоких температуре и концентрации Zr и меньшей концентрации мономера. Полученные олигомеры имели среднюю $M = 750$ (криоскопия).

В присутствии системы этилен-бис-(инденил) ZrCl_2 -метилалюмоксан была проведена также полимеризация циклобутена и норборнена (табл. 2). Можно видеть, что по активности в полимеризации исследованные ЦО' располагаются в ряд циклобутен > циклопентен > норборнен, причем при одной и той же температуре активность циклобутена в 5 раз выше, чем у циклопентена. Отмечено, что для всех полимеров характерны исключительно высокие температуры плавления, причем в том же диапазоне лежат и их температуры разложения. Аморфизация полициклопентена при температуре выше 395°C была подтверждена данными широкоугольной рентгеновской дифракции. Позднее было сообщено [122] также о получении полимеров ТЦД, которые, как и полимеры циклопентена и норборнена, были нерастворимы, термостабильны до $T > 400^\circ\text{C}$ и высококристалличны. Синтезированные полимеры ТЦД имели эритро-дизотактическую структуру.

В работе [120] показано, что катализатор на основе хирального цирконоцида вызывает и сополимеризацию циклопентена с этиленом с образованием сополимера, содержащего 4 мол. % циклопентена, с $\bar{M}_n = 10^5$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.5$ и $T_{\text{пл}} = 106.5^\circ\text{C}$. Получены также сополимеры этилена с циклогептеном и циклооктеном. В работах [121, 122] исследована сополимеризация этилена с норборненом под влиянием различных цирконоценовых катализаторов. Интересно, что для сополимеризации оказалось возможным использовать и цирконоцен с незамещенными циклопентадиенильными кольцами, хотя активность хиральных комплексов при 25°C выше в ~10, а при 60°C – в ~100 раз. При использовании хиральных цирконоценов оказалось возможным ввести в цепь сополимера большее количество звеньев норборнена. Температура плавления сополимеров возрастает с содержанием в них звеньев норборнена (от 0°C при 5% до 160°C при 75% звеньев ЦО) [122]. По данным ЯМР ^{13}C распределение звеньев в сополимерах имеет статистический характер. В недавно опубликованной работе [123] были определены константы сополимеризации этилена с норборненом, проводимой с катализатором диметилсиликен-бис-(инденил) ZrCl_2 -метилалюмоксан: $r_1 = 4.3$ и $r_2 = 0.7$ (при 25°C). Удивительно, что константы не существенно отличаются друг от друга, хотя скорость гомополимеризации с этим катализатором этилена выше,

Таблица 1. Полимеризация циклопентена (10 мл) с катализаторами цирконоцен (10^{-3} ммоля)-метилалюмоксан (200 мг) [121]

Цирконоцен	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Выход полимера, г
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$	30	20	0
Этилен-бис-(инденил) ZrCl_2	10	90	13.6
»	25	72	20.0
	22	10	24.5

Таблица 2. Полимеризация циклоолефинов с катализатором этилен-бис-(инденил) ZrCl_2 -метилалюмоксан в толуоле [121]

Мономер	$T, ^\circ\text{C}$	Активность, кг полимера/г Zr	$T_{\text{пл}} \text{ полимера в вакууме, } ^\circ\text{C}$
Циклопентен	22	195	395
	0	32	395
Циклобутен	0	149	485
	-10	50	485
Норборнен	20	40	>600

чем циклопентена в $10^5 - 10^6$ раз. Синтезированы также сополимеры этилена с ТЦД, имеющие высокую температуру стеклования, характеризующуюся высокой прозрачностью, термо- и хемостойкостью.

В самое последнее время большое внимание стало уделяться [124] синтезу сополимеров этилена (или пропилена) с полициклическими олефинами типа норборнена и его производных, например ТЦД, которые, наряду с высокой термостойкостью, хорошей химической стойкостью и прекрасными физико-механическими свойствами обладают высокой прозрачностью, что делает их весьма перспективными для использования в оптоэлектронике.

Получение подобных сополимеров за последние три года явилось предметом многочисленных патентных публикаций. Помимо цирконоценовых катализаторов [125, 126] для этой цели рядом фирм были использованы системы циглеровского типа на основе соединений ванадия. Так, в патенте фирмы "Гудрич" [127] описан синтез аморфных чередующихся сополимеров этилена с метил-ТЦД с $T_c = 200 - 216^\circ\text{C}$ и с норборненом с $T_c = 120 - 129^\circ\text{C}$, имеющих хорошие оптические свойства. Сополимеризацию проводили при 0°C с системой $\text{VOCl}_3\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. В заявке фирмы ICI

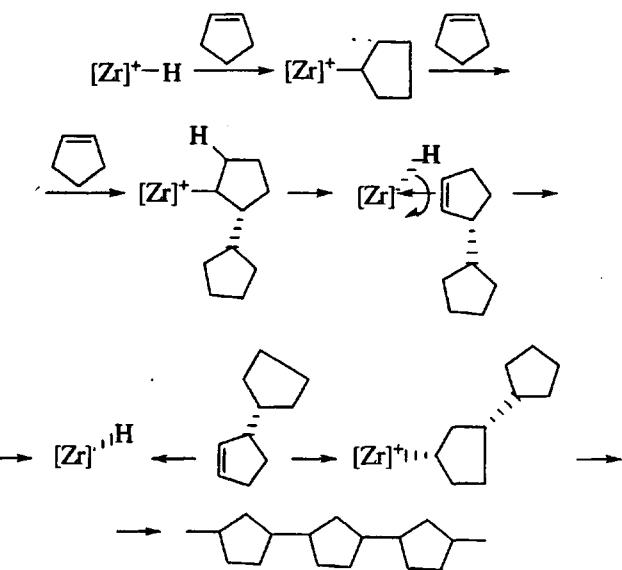
[128] для сополимеризации этилена с бензонорборненом и аддуктом циклопентадиена с аценафтеном применяли катализатор $V(AcAc)_3-Et_2AlCl$. Сополимер этилена с 33% указанного аддукта имел $T_c = 161^\circ C$. Широкие исследования по синтезу сополимеров этилена с полициклическими олефинами под влиянием катализатора $VO(OEt)Cl_2-Et_3Al_2Cl_3$ были выполнены в фирмах "Mitsui" и "Showa Denko". Например, в патенте [129] описан синтез аморфных сополимеров этилена с 25 - 49 мол. % пентацикло-[10.2.1.1^{5,8}0^{2,11}0^{4,9}]-гексадецина-6. Бесцветный сополимер, содержащий 45 мол. % этого ЦО имел $[\eta] = 1.2$ дL/g (декалин, $135^\circ C$), $T_c = 150^\circ C$, прозрачность 92%, двулучепреломление 7 нм, прочность 91 МПа и модуль изгиба 2 ГПа. Цвет и прозрачность его не менялись после выдержки в течение 20 ч при $20^\circ C$ в ацетоне, этилацетате, 98%-ной H_2SO_4 и 28%-ном NH_4OH . Тот же катализатор использовали для сополимеризации в толуоле при $10^\circ C$ этилена с 12-этилгексасицикло-[6.6.1.1^{3,6}1^{0,13}0^{2,7}0^{9,14}]-гептадециеном-4 [130]. Сополимер с 41 мол. % этого ЦО имел $[\eta] = 1.4$ дL/g, $T_c = 150^\circ C$ и $T_{разл} = 383^\circ C$.

Описаны [121] также сополимеры циклопентена с аллилтриметилсиланом. При использовании в составе катализатора S-энантиоморфной формы этилен-бис-(тетрагидроинденил) $ZrCl_2$ были получены сополимеры, обладающие оптической активностью.

Вместо этилена при сополимеризации с норборненом можно использовать пропилен [122]; образующиеся сополимеры не содержат блоков звеньев ЦО, а стереохимия блоков полипропилена (изо-, синдио- или атактическая) зависит от типа использованного катализатора.

Выше указано, что по данным Каминского с сотр. полимер циклопентена имел структуру, соответствующую 1,2-присоединению мономерных звеньев. Однако этот вывод был поставлен под сомнение в работе [131]. При проведении полимеризации циклопентена с этилен-бис-(инденил) $ZrCl_2$ при $60^\circ C$ в присутствии водорода авторы получили полимер, частично растворимый в горячем толуоле. Из растворимой части разгонкой и последующей очисткой были выделены тример и тетramer. По ЯМР-спектрам оба соединения состояли из единственных стереоизомеров; положение хим. сдвигов в их спектрах практически совпадало с наблюдаемым у нерастворимого полимера. Однако сравнение со спектрами специально синтезированных модельных соединений показало, что цепь поликлопентена построена не из 1,2-, а из 1,3-звеньев. Хотя структура тримера указывает на 1,3-циклическое присоединение, стереохимия между кольцами в цепи не была установлена. Авторы [131] предложили возможную схему

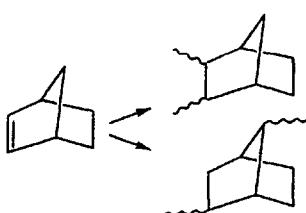
1,3-полимеризации циклопентена с цирконоценовыми катализаторами



$[Zr]$ – этилен-бис-(инденил)цирконий.

Эта схема постулирует последовательное внедрение двух молекул мономера по связи $Zr-H$ ($Zr-C$) и последующее β -элиминирование гидрида, вращение олефина у металлического центра с образованием изомерного бициклопентильного производного, имеющего благоприятную структуру для внедрения новой молекулы мономера. Определяющей скоростью стадией, по-видимому, является стадия внедрения мономера. Полагают, что и полимеры других ЦО, способных подвергаться 1,3-внедрению, тоже имеют подобную микроструктуру.

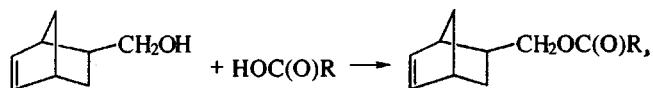
В 1991 - 1992 гг. была опубликована серия работ Риссе с сотр. [132 - 136], посвященных аддитивной полимеризации норборнена и некоторых его производных под влиянием палладиевых комплексов типа $[Pd(RCN)_4](BF_4)_2$. Ранее было известно о том, что соединения Pd полимеризуют норборнен [111, 137 - 139] с образованием олигомеров или неидентифицированных нерастворимых полимеров. Г'эйлорд с сотр. [111] показали, что низкомолекулярные полимеры норборнена, полученные с Pd-катализаторами, построены из 1,2-звеньев, в отличие от полимеров, полученных катионной полимеризацией и состоящих преимущественно из звеньев 2,7-структуры, образующихся в результате перегруппировки



При полимеризации норборнена в среде нитрометана с катализатором $[Pd(MeCN)_4](BF_4)_2$ Риссе с сотр. [132] получили полимеры, нерастворимые в ТГФ, толуоле, $CHCl_3$ и CH_2Cl_2 , но растворяющиеся в галогенированных ароматических растворителях и C_2Cl_4 . Полимеризация протекала с большой скоростью при комнатной температуре, при молярном соотношении мономер : Pd = 20 - 1000. Полимеры были полностью насыщены и имели \bar{M}_n до 7.0×10^4 . Из-за осаждения высокомолекулярных полимеров из реакционной среды они имели бимодальное ММР, но полученные при низких молярных отношениях мономер : Pd характеризовались мономодальностью и очень узким ММР. Почти гомогенная полимеризация наблюдалась при использовании катализатора $[Pd(EtCN)_4](BF_4)_2$ в смеси нитрометана и хлорбензола [133], причем полимеры, полученные при конверсиях до 50% (мономер : Pd = 250), имели индекс полидисперсности 1.07. Практически линейная зависимость \bar{M}_n от конверсии и сохранение связи Pd-C до конца процесса указывают на протекание "живущей" полимеризации, столь нехарактерной для координационных процессов. Добавка значительного количества воды (H_2O : Pd = 100) в реакционную смесь не останавливалась полимеризацию, т.е. последняя не имела катионного характера.

Использованные в этих работах катализаторы оказались активными и в аддитивной полимеризации ДЦПД [133]. Подробнее полимеризация обоих конформеров ДЦПД, а также бензонорборнадиена и эндо, экзо-ТЦД, изучена в работе [135]. Отмечено, что экзо-конформеры полимеризуются лучше и дают более высокомолекулярные полимеры.

Полинорборнены, синтезированные с Pd-катализаторами, имели очень высокие температуры стеклования [135, 136]: по данным ДСК, стеклование не обнаруживается до $320^\circ C$ – температуры начала термического разложения. В работах [134, 136] авторы изучили также полимеризацию ряда норборненов, содержащих заместители в положении 5. Они были синтезированы ацилированием норборненилметанола

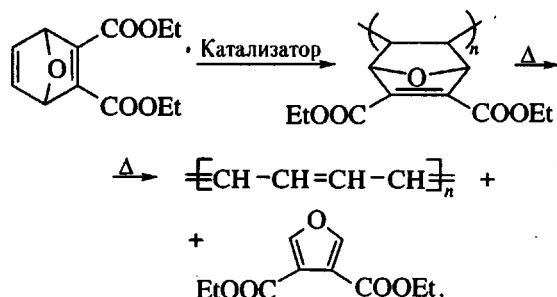


где R – CH_3 , $n\text{-C}_4H_9$, C_7H_{15} , C_9H_{19} , $C_{11}H_{23}$, фенил, $n\text{-хлорфенил}$, $m\text{-нитрофенил}$.

Полимеризация этих мономеров протекает существенно медленнее, чем полимеризация незамещенного норборнена. Оказалось, что полимеризуются преимущественно экзоформы этих мономеров (в самих мономерах их содержание не превышает 20%), так что выходы полимеров уменьшаются (22 - 32%). Некоторые из перечисленных мономеров были получены в чисто экзоформе. Выходы полимеров экзопроизводных достигали 85%. Здесь также наблюдалась линейная зависимость \bar{M}_n от конверсии.

Все синтезированные полимеры замещенных норборнена были термостабильны – потеря массы 5% наблюдалась у алифатических эфиров при 340 - $350^\circ C$ и при 285 - $339^\circ C$ у ароматических эфиров. Длина алифатической цепочки в заместителе оказывала определяющее влияние на температуру стеклования полимера: она лежала в пределах от $268^\circ C$ ($R = CH_3$) до $-40^\circ C$ ($R = C_9$).

Недавно было кратко сообщено [140] об аддитивной полимеризации двух бициклических диенов – 5,6-бис-(карбэтокси)норборнадиена и 5,6-бис-(карбэтокси)-7-оксанорборнадиена. Они были заполимеризованы под влиянием хлорида или ацетата Pd в среде органических растворителей и даже в водной эмульсии. При молярном соотношении мономер : Pd = 200 был синтезирован полимер замещенного оксанорборнадина (выход 75%) с $M = 2.8 \times 10^4$. Этот полимер стабилен при $20^\circ C$, но в процессе нагревания при $100^\circ C$ в растворе или в тонкой пленке он по ретро-реакции Дильса–Альдера отщепляет 3,4-дизамещенный фуран

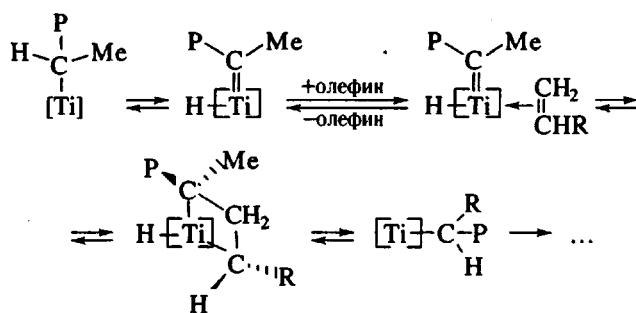


Данные ИК-спектров указывают на полное превращение полимера оксанорборнадиенового производного в поликацетилен. Такой путь получения поликацетилена в идеальном плане аналогичен известному "Даремовскому" методу. Прогревание при $165^\circ C$ полимера замещенного норборнадиена промотирует подобную же реакцию отщепления производного цикlopентадиена, не протекающую, однако, до конца.

Приведенные в этом разделе данные свидетельствуют о том, что использование координационных катализаторов, в том числе катализаторов Циглера, позволяет синтезировать высокомолекулярные насыщенные полимеры ЦО, содержащие сложные би- и полициклические структуры в основной цепи. Эти полимеры как правило характеризуются высокими температурами стеклования, термостабильностью, хорошими физико-механическими показателями и высокой прозрачностью. Как уже отмечено выше, они

могут найти применение для изготовления оптических волокон, дисков и т.д.

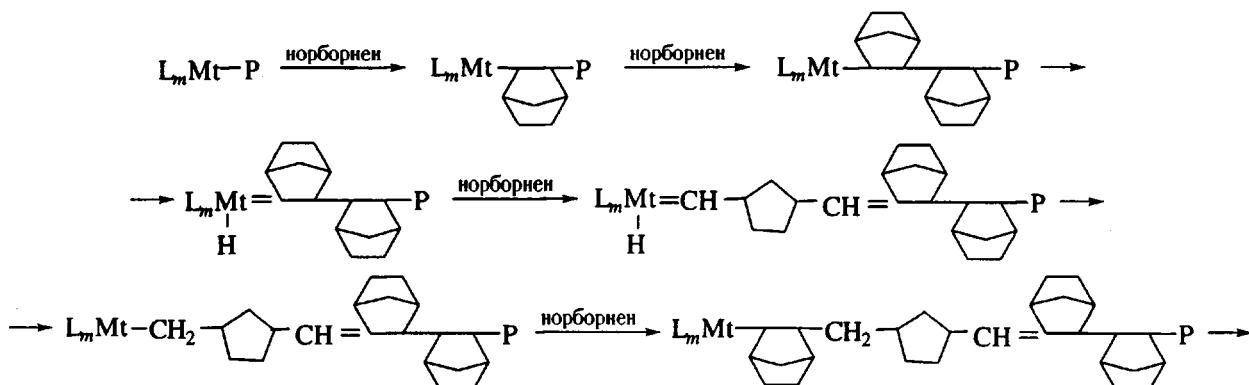
В заключение кратко рассмотрим взаимосвязь двух направлений полимеризации ЦО. В работе [141] было высказано предположение о том, что аддитивная полимеризация олефинов с катализаторами циглеровского типа может протекать с участием металл-карбеновых активных центров. Авторы считают, что переход σ -металлоорганических центров в карбеновые можно просто описать как 1,2-сдвиг водорода, хорошо известный в химии иона карбония (такое превращение можно рассматривать также как реакцию α -элиминирования гидрида). Предложенный механизм выглядит как показано ниже:



Относительная ориентация заместителей в металлоклубутановом кольце может определять стереорегулярность получаемого полиолефина. Если в приведенной схеме стадия переноса H медленная или есть какие-либо обстоятельства, вызывающие удаление H-лиганда от металла, то катализатор аддитивной полимеризации превращается в катализатор метатезиса. В монографии Айвина [16] (раздел 4.9) эта идея развита более детально и приведен ряд экспериментальных фактов, полученных разными авторами, которые

косвенно свидетельствуют в пользу предложенного механизма. В частности, указано, что уже в ранних работах Натта и Далл'Аста в ряде случаев были получены неохарактеризованные полимеры ЦО, содержащие как ненасыщенные, так и насыщенные звенья.

В работе [142] была проведена проверка вероятности реализации схемы Айвина–Грина применительно к стереоспецифической полимеризации пропилена и получен отрицательный результат. Казалось бы, высказанные в работе [141] представления являются чисто умозрительной гипотезой. Однако за последнее время накопились факты, которые, по-видимому, в известной мере реабилитируют идею Айвина–Грина. В работах Фарона с сотр. [143, 144] была проведена полимеризация норборнена под влиянием двух катализаторов $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}-\text{EtAlCl}_2$ и $\text{Mo}(\text{CO})_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{EtAlCl}_2-\text{R}_4\text{NCl}$ при разных температурах. С Mo-катализатором при 25°C был получен полинорборнен, содержащий только звенья, образующиеся при раскрытии цикла норборнена, но синтезированный при 110°C полимер состоял из 48% таких звеньев и 52% звеньев, возникающих при раскрытии связей C=C. С менее активной Re-системой практически чистый поли(циклопентиленвинилен) получался при 100°C, тогда как при 132°C – полностью насыщенный полинорборнен. Кривые ГПХ полимеров смешанной микроструктуры, полученных с обоими катализаторами, содержат единичные, относительно узкие пики, что указывает скорее на присутствие звеньев разного типа в одной полимерной цепи, чем на смесь гомополимеров различной природы. Ниже показано, каким образом могут возникать в одной цепи аддитивные и метатезисные звенья в процессе полимеризации норборнена.



Исследование методом $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DEPT ЯМР показало присутствие в этих полимерах атомов C, не содержащих протонов, как и следовало ожидать по этой схеме. В спектрах ЯМР ^{13}C продуктов озонолиза полимеров были найдены сигналы от атомов C кетогруппы, близкие по положению к соответствующим сигналам норкамфоры. Для

дополнительного подтверждения правильности последней схемы была проведена полимеризация 2,3-*d*₂-норборнена с Re-катализатором и полученный полимер исследован методом $^{13}\text{C}\{^2\text{H}\}$ INEPT ЯМР-спектроскопии. Спектр четко показал присутствие сигнала от группы CD₂, появление которой можно объяснить только с позиции этой

схемы. Переход от одного типа полимеризации к другому при повышении температуры авторы связывают с тем, что энергия активации реакции α -Н-элиминирования ниже, чем у реакции внедрения и, следовательно, низкие температуры должны благоприятствовать протеканию метатезисной полимеризации.

Таким образом, результаты работ [143, 144] являются серьезным аргументом в пользу того, что механизм Айвина–Грина действительно может быть реализован, по крайней мере при полимеризации ЦО под влиянием некоторых катализаторов. Добавим, что в литературе имеется пример целенаправленного перевода метатезисной полимеризации в аддитивную. В работе Граббса с сотр. [145] показана принципиальная возможность синтеза блок-сополимеров полинорборнен–полиэтилен. К “живущему” полимеру, полученному полимеризацией норборнена с раскрытием цикла инициируемой титанацикло-бутановым комплексом, добавляли при 20°C метanol. Титанацикл при этом разрывался, сохраняя σ -связь Ti–C с полимерной цепью. При подаче этилена по крайней мере часть таких центров вызывала его полимеризацию с образованием блок-сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eleuterio H.S. // Пат. 1072811 ФРГ (20.06.57, 7.01.60), Du Pont. // Chem. Abstrs. 1961. V. 55. P. 16005.
2. Eleuterio H.S. // J. Mol. Catal. 1991. V. 65. № 1/3. P. 55.
3. Truett W.L., Johnson D.R., Robinson J.M., Montague B.A. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 9. P. 2337.
4. Sartori G., Ciampelli F., Gameli W. // Chim. Ind. (Milano). 1963. V. 45. № 12. P. 1478.
5. Dall'Asta G., Mazzanti G., Natta G., Porri L. // Makromol. Chem. 1962. B. 56. S. 224.
6. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Motroni G. // Makromol. Chem. 1963. B. 69. S. 163.
7. Dall'Asta G. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 8. P. 2397.
8. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. // Angew. Chem. 1964. B. 76. № 18. S. 765.
9. Natta G., Dall'Asta G., Bassi I.W., Carella G. // Makromol. Chem. 1966. B. 91. S. 87.
10. Calderon N., Ofstead E.A., Judy W.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2209.
11. Dall'Asta G. // Rubber Chem and Technol. 1974. V. 47. № 3. P. 511.
12. Маковецкий К.Л. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. Сб. Итоги науки. М.: ВИНИТИ, 1977. Т. 9. С. 129.
13. Grubbs R.H. // Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. by Wilkinson G. Oxford: Pergamon Press, 1982. V. 8. P. 449.
14. Katz T.J. // Adv. Organomet. Chem. 1977. V. 16. P. 283.
15. Ivin K.J., Saegusa T. // Ring-opening Polymerization. London; New York: Elsevier, 1984. Ch. 3.
16. Ivin K.J. // Olefin Metathesis. London: Acad. Press, 1983.
17. Dragutan V., Balaban A.T., Dimonie M. // Olefin Metathesis and Ring-opening Polymerization of Cycloolefins. Chichester: Wiley, 1985.
18. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982. Ч. 1.
19. Grubbs R.H., Tumas W. // Science. 1989. V. 243. P. 907.
20. Schrock R.R. // Acc. Chem. Res. 1990. V. 23. № 5. P. 158.
21. Feldman J., Schrock R.R. // Progr. Inorg. Chem. 1991. V. 39. P. 1.
22. Novak B.M., Risse W., Grubbs R.H. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 102. P. 47.
23. Scott K.W. // Chem. Eng. News. 1968. V. 46. № 17. P. 54.
24. Banks R.L., Bailey G.C. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1964. V. 3. № 2. P. 170.
25. Dall'Asta G., Motroni G. // Eur. Polym. J. 1971. V. 7. № 6. P. 707; J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 6. P. 1601.
26. Herrison J.-L., Chauvin Y. // Makromol. Chem. 1971. B. 141. № 3. S. 161.
27. Долгоплоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 4. С. 871.
28. Haas F., Nuetzel K., Pampus G., Theisen D. // Rubber Chem. and Technol. 1970. V. 43. № 5. P. 1116.
29. Долгоплоск Б.А., Голенко Т.Г., Маковецкий К.Л., Орешкин И.А., Тинякова Е.И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 4. С. 807.
30. Ofstead E.A., Calderon N. // Makromol. Chem. 1972. B. 154. S. 21.
31. Маковецкий К.Л., Редькина Л.И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 1. С. 143.
32. Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Долидзе А.В., Чедия Р.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1432.
33. Makovetsky K.L., Gorbacheva L.I., Ostrovskaya I.Ya., Golberg A.I., Mikaya A.I., Zakharian A.A., Filatova M.P. // J. Mol. Catal. 1992. V. 76. № 1/3. P. 65.
34. Patton P.A., Lilly C.P., McCarthy T.J. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1266.
35. Scott K.W., Calderon N., Ofstead E.A., Judy W.A., Ward J.P. // Adv. Chem. Ser. 1969. № 91. P. 399.
36. Кропачева Е.И., Долгоплоск Б.А., Стерензат Д.Е., Патрушин Ю.А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 6. С. 1383.
37. Pampus G., Witte J., Hoffmann M. // Rev. gen. caoutch. e plast. 1970. V. 47. № 11. P. 1343.
38. Guenter P., Haas F., Marwede G., Nuetzel K., Oberkirch W., Pampus G., Schoen N., Witte J. // Angew. Makromol. Chem. 1970. B. 14. № 1. S. 87.

39. Oreshkin I.A., Redkina L.I., Kershenbaum I.L., Chernenko G.M., Makovetsky K.L., Tinyakova E.I., Dolgoplosk B.A. // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. № 3. P. 447.
40. Редькина Л.И., Орешкин И.А., Маковецкий К.Л., Бабич Э.Д., Вдовин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 5. С. 1214.
41. Грин М. // Металлоорганические соединения переходных металлов. М.: Мир, 1972. С. 270.
42. Костицына Н.Н., Орешкин И.А., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 110.
43. Кершенбаум И.Л., Орешкин И.А., Долгоплоск Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 1. С. 206.
44. Ivin K.J., Milligan B.D. // Makromol. Chem., Rapid Commun., 1984. B. 8. № 6. S. 296.
45. Haas F., Theisen D. // Kautch. Gummi, Kunstst. 1970. B. 23. № 10. S. 502.
46. Graulich W., Swodenk W., Theisen D. // Hydrocarbon Proc. 1972. V. 51. № 12. P. 71.
47. Tucker H., Minchak R.J., Macey J.H. // Polym. Eng. Sci. 1975. V. 15. № 2. P. 360.
48. Dall'Asta G., Motroni G. // Angew. Makromol. Chem. 1971. B. 16/17. № 1. S. 51.
49. Minchak R.J., Tucker H. // Polym. Prepr. 1972. V. 13. P. 885.
50. Pampus G., Lehnert G. // Makromol. Chem. 1974. B. 175. № 9. S. 2605.
51. Ofstead E.A., Lawrence J.P., Senyek M.L., Calderon N. // J. Mol. Catal. 1980. V. 8. № 1/3. P. 227.
52. Маковецкий К.Л., Редькина Л.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 170.
53. Streck R. // J. Mol. Catal. 1982. V. 15. № 1/2. P. 3.
54. Draexler A. // Kautch. Gummi, Kunstst. 1983. B. 36. № 12. S. 1037.
55. Greene R.M.E., Ivin K.J., Hamilton J.C., Rooney J.J. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 3. S. 619.
56. Ohm R.F., Vial T.M. // J. Elastom. Plast. 1978. V. 10. № 2. P. 150.
57. Ho H.T., Ivin K.J., Reddy B.S.R., Rooney J.J. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 7/8. P. 805.
58. Asrar J., Curran S.A. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 12. S. 2961.
59. Laroche G., Laval J.P., Lattes A., Basset J.M. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. № 11. P. 1886.
60. Makovetsky K.L., Finkel'shtein E.Sh., Ostrovskaya I.Ya., Portnykh E.B., Gorbacheva L.I., Golberg A.I., Ushakov N.V., Yampolsky Yu.P. // J. Mol. Catal. 1992. V. 76. № 1/3. P. 107.
61. Shahabada L.A., Feast W.J. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 1. P. 25.
62. Blackmore P.M., Feast W.J. // J. Mol. Catal. 1986. V. 36. № 1/2. P. 145.
63. Seehof W., Grutke S., Rissee W. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 4. P. 695.
64. Ramakrishnan S., Chung T.C. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 7. P. 3181.
65. Finkelshtein E.Sh., Makovetsky K.L., Yampolsky Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaluzhnyi N.E., Pritula N.A., Gol'berg A.I., Yatsenko M.S., Plate N.A. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 1. S. 1.
66. Feast W.J. // Polym. Mater. Sci. and Eng. Proc., ACS Div. Polym. Sci. Eng. Washington DC. 1988. V. 58. P. 90.
67. Feast W.J., Shahabada L.A. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 1. P. 27.
68. Edwards J.H., Feast W.J. // Polymer. 1980. V. 21. № 6. P. 595.
69. Oshika T., Tabuchi H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. V. 41. № 2. P. 211.
70. Dall'Asta G., Motroni G., Manetti R., Tosi C. // Makromol. Chem. 1969. B. 130. S. 153.
71. Breslow D.S. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 2. P. 410.
72. Goodall B.L., Kroenke W.J., Minchak R.J., Rhodes L.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. № 4. P. 607.
73. Katz T.J., Lee S.J., Acton N. // Tetrahedron Lett. 1976. № 47. P. 4247.
74. Katz T.J., Acton N. // Tetrahedron Lett. 1976. № 47. P. 4251.
75. Chauvin Y., Commereuc D., Cruypelinck D. // Makromol. Chem. 1976. B. 177. № 9. S. 2637.
76. Fischer E.O., Wagner W.R. // J. Organomet. Chem. 1976. V. 116. № 3. P. C21.
77. Kress J., Wesolek M., Osborn J.A. // Chem. Commun. 1982. № 9. P. 514.
78. Kress J., Osborn J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 20. P. 6346.
79. Schaverien C.J., Dewan J.C., Schrock R.R. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 10. P. 2771.
80. Murdzek J.S., Schrock R.R. // Organometallics. 1987. V. 6. № 6. P. 1373.
81. Gilliom L.R., Grubbs R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 4. P. 733.
82. Kress J., Osborn J.A., Greene R.M.E., Ivin K.J., Rooney J.J. // Chem. Commun. 1985. № 13. P. 874.
83. Kress J., Osborn J.A., Greene R.M.E., Ivin K.J., Rooney J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 3. P. 899.
84. Wallace K.C., Schrock R.R. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 448.
85. Wallace K.C., Liu A.H., Dewan J.C., Schrock R.R. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 15. P. 4964.
86. Schrock R.R., Feldman J., Canizzo L.F., Grubbs R.H. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 1169.
87. Bazan G.C., Schrock R.R., Cho H.N., Gibson V.C. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 16. P. 4495.
88. Bazan G.C., Schrock R.R., Khosravi E., Feast W.J., Gibson V.C. // Polym. Commun. 1989. V. 30. № 9. P. 259.
89. Wu Z., Wheeler D.R., Grubbs R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 1. P. 146.
90. Komiya Z., Pugh C., Schrock R.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 14. P. 3609; № 25. P. 6586.
91. Rissee W., Wheeler D.R., Canizzo L.F., Grubbs R.H. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 8. P. 3205.
92. Bazan G.C., Schrock R.R. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 4. P. 817.

93. *Saunders D.S., Cohen R.E., Wong S.J., Schrock R.R.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 7. P. 2055.
94. *Canizzo L.F., Grubbs R.H.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 6. P. 1961.
95. *Risse W., Grubbs R.H.* // *J. Mol. Catal.* 1991. V. 65. № 1/2. P. 211.
96. *Klavetter F.L., Grubbs R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. № 23. P. 7807.
97. *Ginsburg E.J., Gorman C.B., Marder S.R., Grubbs R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 19. P. 7031.
98. *Gorman C.B., Ginsburg E.J., Grubbs R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 4. P. 1397.
99. *Swager T.M., Dougherty D.A., Grubbs R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. № 9. P. 2973.
100. *Swager T.M., Grubbs R.H.* // *Synth. Metals*. 1989. V. 28. № 3. P. D57.
101. *Swager T.M., Grubbs R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. № 3. P. 894.
102. *Grubbs R.H., Swager T.M.* Pat. 4645814 USA. 1987. // РЖХим. 1987. 22C 395.
103. *Klavetter F.L., Grubbs R.H.* // *Synth. Metals*. 1988. V. 26. № 4. P. 311.
104. *Krouse S.A., Schrock R.R.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 6. P. 1885.
105. *Saunders R.S., Cohen R.E., Schrock R.R.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 20. P. 5599.
106. *Albagli D., Bazan G.C., Wrighton M.S., Schrock R.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 11. P. 4150.
107. *Sankran V., Cohen R.E., Cummins C.C., Schrock R.R.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 25. P. 6664; Abstracts of ISOM 9 (July 21 - 26, 1991), Collegeville, PA, 1991. P. 31.
108. *Streck R.* // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 76. № 1/3. P. 359.
109. Руденко М.Г., Громова В.Н. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 67. С. 855.
110. *Kennedy J.P., Makowsky H.S.* // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1967. V. 1. № 3. P. 345.
111. *Gaylord N.G., Desphande A.B., Mandal B.M., Marton M.* // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
112. *Kennedy J.P.* // Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory. New York: Wiley, 1975. P. 228.
113. *Sagane T., Mizuno A., Takata T.* // *Makromol. Chem.* 1992. B. 193. № 10. S. 2697.
114. *Sagane T., Mizuno A.* // *Makromol. Chem.* 1993. B. 194. № 1. S. 37.
115. *Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Pasquon I., Vallavassori A., Zambelli A.* // *Makromol. Chem.* 1962. B. 54. S. 95.
116. *Dall'Asta G., Motroni G.* // *J. Polym. Sci. A-1*. 1968. V. 6. № 8. P. 2405.
117. *Kormer V.A., Poletaeva I.A., Yufa T.L.* // *J. Polym. Sci. A-1*. 1972. V. 10. № 2. P. 251.
118. *Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Woldt R.* // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1980. V. 19. № 3. P. 390.
119. *Kaminsky W., Bark A., Spiel R., Moeller-Lindenholz N., Niedoba S.* // Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 291.
120. *Kaminsky W., Spiel R.* // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 3. S. 515.
121. *Kaminsky W., Bark A., Daeke I.* // Proc. Int. Symp. Recent Dev. Olefin Polym., Catal. Tokyo, 1989; Amsterdam, 1990. P. 425.
122. *Kaminsky W., Arndt M., Bark A.* // *Polym. Prepr.* 1991. V. 32. № 1. P. 467.
123. *Herfert W., Montag P., Fink G.* // *Makromol. Chem.* 1993. B. 194. № 11. S. 3167.
124. *Sasaki T., Ebara T., Johoji H.* // *Polym. Adv. Technol.* 1993. V. 4. № 7. P. 406.
125. *Kaminsky W., Bark A., Brekner M.-J., Cherdron H.* // Герм. пат. заявка 3835044 (1990), Hoechst AG // РЖХим, 1990. 24C 395.
126. *Ishimaru N., Tsutsui T., Toyota A., Kashiva N.* // Pat. 5008356 USA. 1991. Mitsui Petrochem. Ind. Ltd.
127. *Minchak R.J., Ware J.T.* // Pat. 4948856 USA. 1990. BF Goodrich, РЖХим, 1991. 15C 439.
128. *Wilson B.* // Пат. заявка Великобритании 2244276 A. 1991. ICI.
129. *Sasaki Y., Matsuoka T.* // Pat. 5049633 USA. 1991. Showa Denko K.K.
130. *Минами С., Кадзура Х.* // Пат. заявка Японии 3192105. 1991. Мицуи сэкию коге кагаку К.К.
131. *Collins S., Kelly W.M.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 1. P. 233.
132. *Mehler C., Risse W.* // *Markomol. Chem., Rapid Commun.* 1991. V. 12. № 5. P. 255.
133. *Mehler C., Risse W.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 16. P. 4226.
134. *Breunig S., Risse W.* // *Makromol. Chem.* 1992. B. 193. № 11. S. 2915.
135. *Mehler C., Risse W.* // *Markomol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 10. P. 455.
136. *Seehof N., Mehler C., Breunig S., Risse W.* // *J. Mol. Catal.* 1992. V. 76. № 1/3. P. 219.
137. *Schultz R.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1966. V. 4. № 8. P. 541.
138. *Tanelian C., Kiennemann A., Osparpucu T.* // *Canad. J. Chem.* 1979. V. 57. № 10. P. 2022.
139. *Sen A., Lai T.W.* // *J. Organomet. Chem.* 1988. V. 358. № 3. P. 567.
140. *Safir A.L., Novak B.M.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 15. P. 4072.
141. *Ivin K.J., Rooney J.J., Stewart C.D., Green M.L.H., Mahtab R.* // *Chem. Commun.* 1978. № 14. P. 604.
142. *Zambelli A., Sacchi M.C., Locatelli P.* // *Macromolecules*. 1979. V. 12. № 6. P. 1051.
143. *Alonso M.A., Bower K.E., Johnston J.A., Farona M.F.* // *Polym. Bull.* 1988. V. 19. № 3. P. 211.
144. *Johnston J.A., Tokles M., Hatvany G.S., Rinaldi P.L., Farona M.F.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 20. P. 5532.
145. *Tritto I., Sacchi M.C., Grubbs R.H.* // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 82. № 1. P. 103.

Coordination Polymerization of Cycloolefins

K. L. Makovetskii

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

Abstract – The state of the art in the field of ring-opening metathesis polymerization initiated by Ziegler–Natta catalysts and alkylidene complexes of transition metals is described. The addition cycloolefin polymerization is first reviewed.