

УДК 541.64:546.74

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА С КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ¹

© 1996 г. К. Л. Маковецкий, Л. И. Горбачева, Т. Г. Голенко, И. Я. Островская

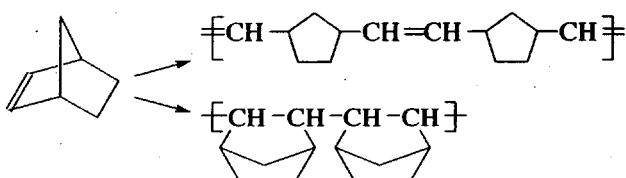
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 12.07.95 г.

Комплексы бис- π -пентенилникельхлорида с электроноакцепторами, а также системы циглеровского типа на основе карбоксилатов никеля и алюминийорганических соединений эффективно инициируют полимеризацию норборнена в мягких условиях. Гомогенная полимеризация норборнена с этими катализаторами начинается без индукционного периода, но скорость ее быстро падает, по-видимому, из-за гибели активных центров. С недостаточной стабильностью активных центров, вероятно, связано и необычное поведение системы нафтенат никеля–этилалюминийскусственник: с понижением температуры с +20 до –20°C наблюдается возрастание начальной скорости полимеризации. По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии образующиеся полинорборнены не содержат связей C=C и построены из бициклических звеньев. Анализ термограмм ДСК для этих полимеров показывает отсутствие каких-либо переходов до температур ~350°C. С использованием новых катализаторов синтезированы также полимеры экзо- и эндо-дициклопентадиена и тетрациклогододенена.

ВВЕДЕНИЕ

Норборнен – сильно напряженный циклический олефин – может полимеризоваться двояким образом: с раскрытием цикла по механизму метатезиса с получением насыщенного поли(цикlopентениленвинилена), либо с раскрытием связи C=C и возникновением насыщенного полимера с бициклическими звеньями в основной цепи



Предметом исследований в последние 20 лет было в основном первое направление, поскольку норборнен оказался чрезвычайно удобным модельным мономером для изучения различных особенностей метатезисной полимеризации циклоолефинов (см., например, работы [1, 2]). Значительный интерес к проведению полимеризации норборнена и его производных по второму направлению возник в самые последние годы после того, как было показано, что получаемые таким способом полимеры и сополимеры обладают ценными техническими свойствами. Наряду с высокой термостойкостью и хорошей химической стабильностью они характеризуются высокой прозрачностью, что делает их весьма перспектив-

ными для применения в оптэлектронике (изготовление оптических дисков и т. п.) [3].

Возможность полимеризации норборнена по механизму присоединения под влиянием металлокомплексных [4–7] и катионных [8, 9] катализаторов была продемонстрирована еще в 60–70-х годах. Однако в этих работах получали как правило либо олигомерные, либо нерастворимые, предположительно высокосшившие и потому плохо охарактеризованные продукты. Высокомолекулярные насыщенные полинорборнены впервые удалось синтезировать только в самые последние годы. В работе Каминского с сотр. [10] с использованием каталитической системы этилен-бис-(инденил)ZrCl₂ – метилалюмоксан был получен нерастворимый высококристаллический насыщенный полинорборнен, стабильный до температур выше 400°C. Риссе с сотр. [11–13] провели полимеризацию норборнена при комнатной температуре под влиянием Pd-комплексов типа Pd(RCN)₄(BF₄)₂ в среде нитрометана или смеси его с хлорбензолом. Полученные полимеры растворимы в хлор- и 1,2-дихлорбензole, C₂Cl₄ и некоторых других хлорированных растворителях. Они имели M_n до 7.0×10^4 и узкое ММР ($M_w/M_n = 1.3–1.5$). В определенных условиях (0°C, конверсия 30%) удалось получить полимер с $M_w/M_n = 1.07$, что указывает на малую роль реакций обрыва и передачи цепи. По данным ТГА и термомеханического анализа, полинорборнен стабилен до 300°C; 5% потери массы (под N₂) наблюдается при 370°C.

Использованные в работах Каминского и Риссе катализаторы обладают высокой эффектив-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18104).

ностью, но требуют использования дорогостоящих материалов — хиральных металлоценов и метилалюмоксана или комплексов палладия. Поэтому поиск новых, более доступных катализаторов синтеза полимеров норборнена и его производных представляется весьма актуальным.

В настоящей работе приводятся предварительные данные по эффективности новых катализитических систем на основе соединений никеля. Хотя о получении насыщенных олигомеров норборнена, которые никак не были охарактеризованы, при использовании π -алкенильных комплексов Ni упоминалось в двух ранних работах [6, 14], только в самое последнее время появились два сообщения о применении Ni-катализаторов для получения высокомолекулярных полинорборненов. В работе [15] найдено, что полимеризация норборнена при 20°C инициируется продуктами взаимодействия (π -C₅H₅NiOCOCF₃)₂ с гексафтор- или гексахлорацетоном (выход до 70% за 24 ч). Исходный π -алкенильный комплекс не полимеризовал норборнен. Синтез высокомолекулярных (M_w до 3.5 × 10⁶) полимеров норборнена под влиянием катализаторов, состоящих из различных солей или комплексов никеля и метилалюмоксана, описан в патенте [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Норборнен фирмы "Aldrich" перегоняли в токе Ar и приготовленные из него растворы хранили в сосуде Шленка над Na-проводкой.

эндо-Дициклопентадиен, полученный с Ангарского нефтехимкомбината, подвергали вакуумной разгонке с отделением легколетучей части и снова перегоняли в вакууме с олигостириллития. Содержание основного продукта более 99.5%.

Таблица 1. Полимеризация норборнена с катализитическими системами на основе бис- π -пентенилникельхлорида (ПНХ) (концентрация норборнена в толуоле 4 моль/л)

Сокатализатор (СКТ)	СКТ ПНХ, моли	[ПНХ] × 10 ³ , моль/л	T, °C	Время, ч	Выход полимера, %	[η], дл/г
Ni(OCOCl ₃) ₂	—	40	20–70	72	Следы	—
	2	40	20	20	68	0.72
	2	40	50	2	44	0.62
ЭАСХ	3	4	20	0.5	60	0.20
	1	0.8	20	4	17	—
	3	0.8	20	1	39	0.35
	3	0.8	20	3	55	0.50
	3	0.8	20	24	64	—
	3	0.8	50	3	60	0.30

экзо-Дициклопентадиен синтезировали по методу [17]. По данным ИК-спектров чистота продукта практически 100%.

Бис- π -пентенилникельхлорид синтезировали из пентенилхлорида (продукт присоединения HCl к транс-пентадиену-1,3) и Ni(CO)₄ по методу Фишера [18]. Карбоксилаты Ni получали взаимодействием соответствующих кислот с NiCO₃ с последующей отгонкой кристаллизационной воды в виде азеотропа с толуолом.

Триизобутилалюминий (ТИБА), диизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ) и этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ) ("Aldrich") использовали без дополнительной очистки. Растворители очищали обычными методами, принятыми при работе с металлоорганическими соединениями. Все операции по приготовлению растворов мономера и компонентов катализатора осуществляли в атмосфере очищенного от кислорода и влаги аргона. Растворы хранили под Ar в сосудах Шленка.

В полимеризационные ампулы, предварительно прогретые в вакууме, из сосудов Шленка на вакуумной установке вводили растворы мономера и компонентов катализитической системы, ампулу запаивали и помещали в термостат на 20 или 50°C. После вскрытия ампулы полимер осаждали метанолом, содержащим небольшое количество антиоксиданта, отделяли и сушили в вакууме до постоянной массы.

Характеристические вязкости полимеров определяли в хлорбензоле при 25°C с помощью вискозиметра Уббелоде. ИК-спектры полимеров сняты в таблетках, прессованных с KBr, на приборе "Specord M-82" в диапазоне 200–4000 см⁻¹. ЯМР-спектры регистрировали на приборе "Bruker MSL-300". Термограммы ДСК получали на приборе "Mettler" (скорость нагревания 10 град. мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для полимеризации норборнена с раскрытием связи C=C в качестве катализатора были выбраны бис- π -пентенилникельхлорид и его комплексы с электроноакцепторными соединениями. В отсутствие сокатализатора соединение никеля вызывало образование только жидких олигомерных продуктов с очень низкими выходами. Однако с комплексом (π -C₅H₅NiCl)₂–2Ni(OCOCF₃)₂, который, как ранее было показано [19], проявляет высокую эффективность при полимеризации сопряженных диенов, были получены (табл. 1) растворимые в хлорбензоле полинорборнены с характеристической вязкостью 0.2–0.7 дл/г. По данным спектров ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C (рис. 1) они практически не содержали ненасыщенности, т.е. полимеризация протекала исключительно с раскрытием связей C=C норборнена.

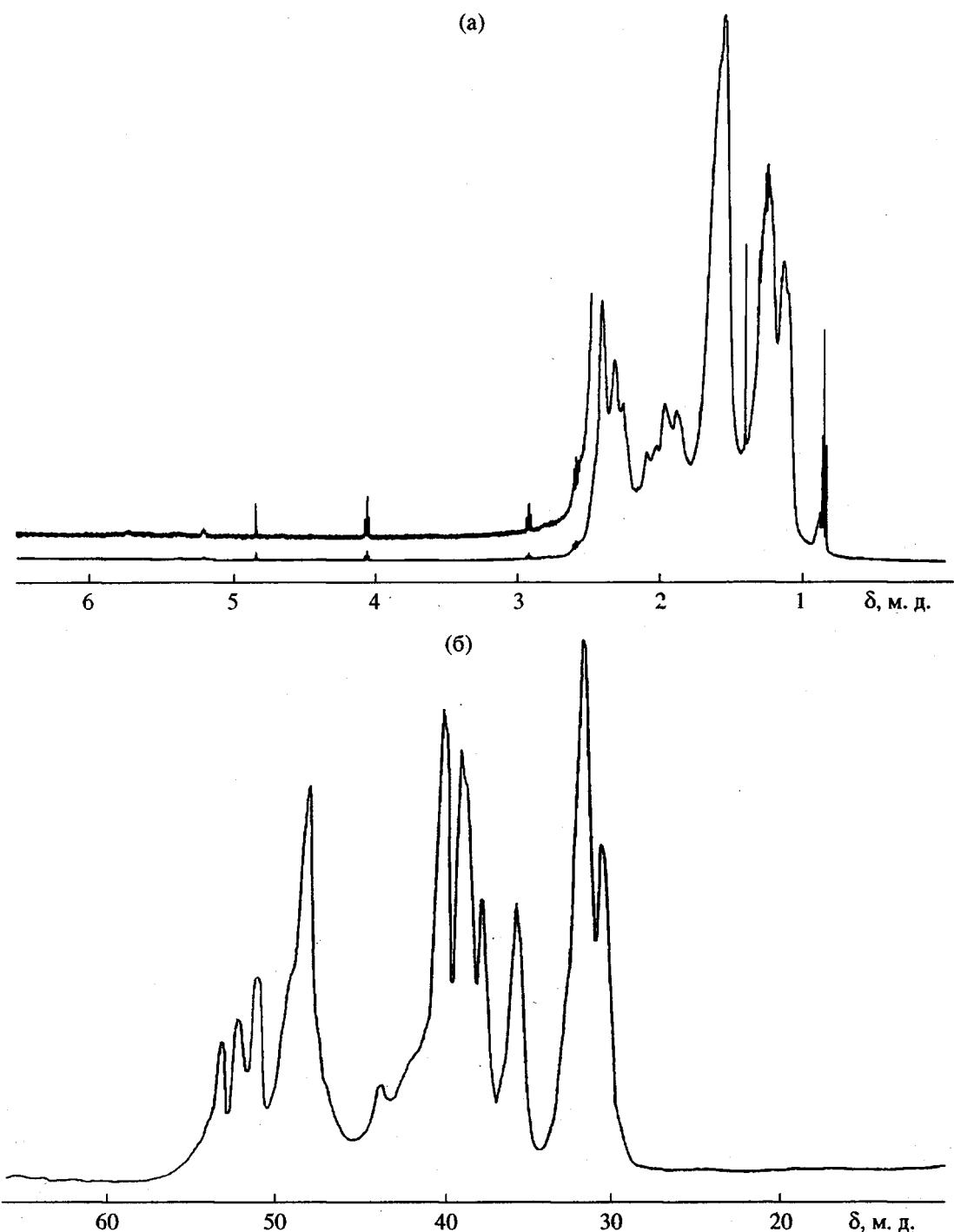


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) полинорборнена, полученного с никелевым катализатором.

В противоположность результатам, полученным при полимеризации диенов, комплексы бис- π -пентенилникельхлорида с TiCl_4 и таким сильным электроноакцептором как фторанил оказались малоэффективны при полимеризации норборнена. В то же время система, образующаяся при взаимодействии π -алкенильного комплекса Ni с ЭАСХ, показала высокую активность даже при низких концентрациях соединения Ni.

При оптимальном мольном отношении $\text{Al} : \text{Ni} = 3$ полимеризация при 20°C начинается без индукционного периода, и реакционная смесь сохраняет гомогенность до образования сплошного блока. Основное количество полимера образуется в самом начале реакции (табл. 1), дальнейшее выдерживание не приводит к существенному увеличению его выхода. Конверсия не возрастает заметно и при повышении температуры до 50°C .

Таблица 2. Полимеризация норборнена с системами карбоксилат Ni–алюминийорганическое соединение (АОС) (концентрация нафторнена 4 моль/л, температура 20°C)

Соль Ni	Растворитель	АОС	АОС : Ni, моли	[Ni] × 10 ³ , моль/л	Время, ч	Выход полимера, %	[η], дл/г
Нафтенат	Толуол	ТИБА	2	40	24	13	—
	»	ДИБАХ	5	20	4	13*	0.1
	Хлорбензол	ЭАСХ	5	4	2	28*	—
	»	»	5	4	2	52	0.28
	Толуол	»	3	2	2	10	—
	»	»	5	2	2	58*	0.42
	Циклогексан	»	5	2	3	67	—
	»	»	5	2	5	73	—
	»	»	5	2	24	76	—
	Трихлорацетат	ДИБАХ	5	40	5	74*	0.48
	Хлорбензол	ЭАСХ	5	2	1	60	0.20

* Опыты проведены с предварительным взаимодействием соли Ni и АОС в течение 5 мин.

Можно предполагать, что в процессе полимеризации происходит гибель активных центров, однако для более надежного вывода требуется дополнительное исследование. Образующиеся с этим катализатором полинорборнены по спектральным данным также не содержат ненасыщенности. Они полностью растворимы не только в хлорбензоле, но и в циклогексане, но не растворяются в бензоле, толуоле, ТГФ и CCl_4 . Их характеристическая вязкость лежит в пределах 0.2–0.7 дл/г.

Успешное проведение полимеризации норборнена под влиянием систем на основе π -алкенильного комплекса Ni дало основание для использования в этих целях более простых катализаторов циглеровского типа. Действительно, некоторые из систем, содержащих карбоксилаты (нафтенат или трихлорацетат) никеля, оказались весьма активными в полимеризации норборнена (табл. 2). Наиболее эффективны системы, содержащие ЭАСХ в качестве алюминийорганического компонента. В контрольных опытах показано, что ЭАСХ сам по себе способен вызывать полимеризацию норборнена, давая с небольшими выходами маслообразные олигомерные продукты.

Полимеризацию норборнена с катализаторами карбоксилат Ni–ЭАСХ проводили в основном при комнатной температуре в среде толуола, хлорбензола или циклогексана. Как и в случае π -алкенильного катализатора, индукционный период полимеризации отсутствует, но скорость полимеризации быстро падает. Начальная скорость реакции и выход полимера зависят от мольного отношения Al : Ni и порядка введения компонентов системы. При соотношении Al : Ni = 3 система проявляет низкую активность, резко возрастаю-

щую при Al : Ni = 5 и лишь слегка увеличивающуюся с ростом этого отношения до 10. Установлено, что начальная скорость полимеризации выше, если при загрузке ампулы ЭАСХ вводится последним.

Для изучения кинетики полимеризации норборнена в присутствии системы нафтенат Ni–ЭАСХ (1 : 5) была использована ампульная методика, поскольку применение дилатометрии встретило серьезные технические затруднения. К сожалению, примененная нами методика могла дать лишь ориентировочную информацию о наиболее интересном начальном участке полимеризации. На рис. 2а приведены кинетические кривые полимеризации норборнена при 20°C при постоянной исходной концентрации мономера 2 моль/л и различных концентрациях катализатора.

Неожиданно оказалось, что при понижении температуры полимеризации с +20 до –20°C начальная скорость реакции возрастает (рис. 2б).

Возможно, что этот эффект также связан с гибелю активных центров в ходе процесса (можно предположить, что реакция имеет довольно высокую энергию активации и соответственно при более низкой температуре в инициировании участвует большее число активных центров). Для более надежной интерпретации такой необычной температурной зависимости требуется более детальное исследование.

Полимеры норборнена, синтезированные со всеми использованными в настоящей работе никелевыми катализаторами, имеют близкие спектральные характеристики. На рис. 1 видно, что спектры не содержат сигналов в олефиновой области. Наблюдаются плохо разрешенные мульти-

плеты в районе 1.1–2.6 м.д. (ЯМР ^1H) и 29–53 м.д. (ЯМР ^{13}C). Детальное описание ИК-спектров полинорборненов приведено в работе [20]. По данным ДСК полимеры аморфны и до начала термического разложения ($\sim 350^\circ\text{C}$) не показывают переходов, связанных со стеклованием. Аналогичные данные были ранее получены и для полинорборненов, синтезированных с Pd-катализаторами [11, 13].

Описанные выше полинорборнены имеют низкие значения характеристической вязкости (0.2–0.7 дл/г). Однако полученные для отдельных образцов данные по ГПХ в трихлорбензоле показывают, что низкие значения $[\eta]$ соответствуют достаточно высоким молекулярным массам. Так, для полимеров, синтезированных с предварительно сформированным катализатором нафтенат Ni–ЭАСХ при 20°C и имеющих $[\eta] = 0.48\text{--}0.50$ дл/г, были определены значения $M_w = 21.4 \times 10^4$ и $M_w/M_n = 3.3\text{--}3.5$. Полинорборнен с $[\eta] = 0.28$ дл/г, полученный с катализатором без предварительного взаимодействия компонентов, имел $M_w = 1.2 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 2.3$. С повышением температуры полимеризации до 50°C молекулярные массы снижаются, а индекс полидисперсности возрастает до ~ 4 . Следует отметить, что полученные с никелевыми катализаторами полинорборнены характеризуются значительно более широким ММР, чем синтезированные с комплексами Pd [11–13], что определяется, по-видимому, большим вкладом реакций ограничения цепи в случае никелевых систем.

Полициклические олефины, содержащие норборненовые кольца, также полимеризуются под влиянием никелевых катализаторов. Эффективность полимеризации дицикlopентадиена с системой $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2\text{-ЭАСХ}$ и молекулярная масса получаемого полимера обусловлены конформацией исходного мономера. В одинаковых условиях (концентрация мономера в толуоле 4 моль/л, мольные отношения мономер: $\text{Ni} = 1000$, $\text{Al : Ni} = 3$, температура 20°C) при полимеризации экзоизомера получен с выходом 75% за 1.5 ч растворимый в толуоле полимер с $M_w = 2.5 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 4$, тогда как эндо-дицикlopентадиен дал с малым выходом (5% за 72 ч) олигомерный продукт с $M_w = 2.8 \times 10^3$ и $M_n = 700$. Полимер экзо-дицикlopентадиена аморфен и по данным ДСК стабилен до 400°C . Близкие результаты были получены при полимеризации этих мономеров с Pd-катализаторами [12].

Тетрацикло[4.4.0.1^{2,5} · 1^{7,10}]додецен-3 (продукт присоединения цикlopентадиена к норборнену), имеющий преимущественно эндо-, экзо-конформацию, проявляет низкую активность при полимеризации с Ni-катализаторами, образуя с выходом 20% насыщенный полимер с $M_w = 12.7 \times 10^3$ и $M_n = 7.3 \times 10^3$.

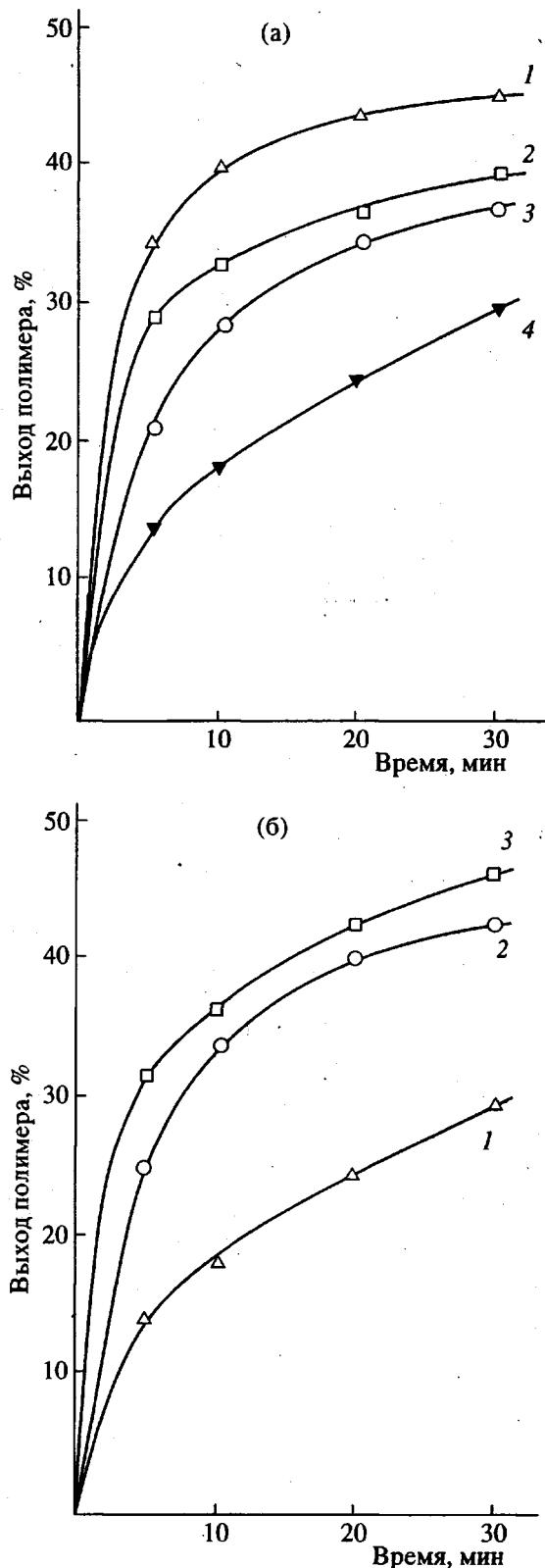


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации норборнена с катализатором нафтенат никеля – ЭАСХ (1 : 5). Концентрация мономера 2 моль/л. а: $T = 20^\circ\text{C}$. $[\text{Ni}] = 1.85$ (1); 1.2 (2); 0.9 (3) и 0.6 ммоль/л (4); б: $T = 20$ (1), 0 (2) и -20°C (3), $[\text{Ni}] = 0.6$ ммоль/л.

Нами были предприняты также попытки получить насыщенные полимеры норборнена с использованием ряда катализаторов циглеровского типа на основе соединений других переходных металлов. Ванадиевые системы, активные в полимеризации циклобутена [21], представлялись весьма перспективными для этой цели. Однако неожиданно оказалось, что ряд гомогенных и гетерогенных V-катализаторов (VCl_3 -ТИБА, $VOCl_3$ -ТИБА, VCl_3 + ЗТГФ-ТИБА, $VOCl_3$ -ЭАСХ) вызывают метатезисную полимеризацию норборнена с раскрытием цикла. Во всех случаях полимеризация начиналась без индукционного периода, но быстро останавливалась. С небольшими выходами (2–15%) были получены поли(цикlopентениленвинилены) с примерно равным содержанием *цис*- и *транс*-звеньев. Малоэффективная метатезисная полимеризация норборнена протекала и в присутствии гетерогенных систем CrO_3/Al_2O_3 и $ZrCl_4$ -ТИБА и гомогенного катализатора, образующегося при взаимодействии $ZrCl_4$ с ТИБА в присутствии изопрена. Насколько нам известно, метатезисная полимеризация норборнена под влиянием соединений этих металлов ранее не была описана.

Таким образом, из исследованных нами катализаторов для получения высокомолекулярных полимеров норборнена и его производных, содержащих насыщенные циклические звенья в основной цепи, эффективными оказались только системы на основе соединений никеля.

Авторы благодарят д-ра Ларри Роудса (Dr. Larry F. Rhodes) из исследовательского центра фирмы "BF Goodrich", Брексвиль, США, за гель-хроматографический анализ образцов полинорборнена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J.* // Olefin Metathesis. London: Acad. Press, 1983.
2. *Schrock R.R.* // Acc. Chem. Res. 1990. V. 23. № 5. P. 158.
3. *Cherdron H., Brekner M.-J., Osan F.* // Angew. Makromol. Chem. 1994. B. 223. S. 121.
4. *Truett W.L., Johnson D.R., Robinson J.M., Montague B.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 9. P. 2337.
5. *Sartori G., Ciampelli F., Gameli W.* // Chem. Ind. (Milano). 1963. V. 45. № 12. P. 1478.
6. *Porri L., Natta G., Galazzi M.C.* // Chem. Ind. (Milano). 1964. V. 46. № 4. P. 428.
7. *Schultz R.G.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1966. V. 4. № 8. P. 541.
8. *Kennedy J.P., Makowsky H.S.* // J. Macromol. Sci., Chem. 1967. V. 1. № 3. P. 345.
9. *Gaylord N.G., Desphande A.B., Mandal B.M., Martan M.* // J. Macromol. Sci., Chem. 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
10. *Kaminsky W., Bark A., Daeke I.* // Proc. Int. Symp. "Recent Development in Olefin Polymerization and Catalysis". Amsterdam, 1990. P. 425.
11. *Mehler C., Risse W.* // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1991. V. 12. № 5. P. 255.
12. *Mehler C., Risse W.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 16. P. 4226.
13. *Seehof N., Mehler C., Breunig S., Risse W.* // J. Mol. Catal. 1992. V. 76. № 1/3. P. 219.
14. *Kormer V.A., Poletaeva I.A., Yufa T.L.* // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 251.
15. *Deming T.J., Novak B.M.* // Macromolecules. 1994. V. 26. № 25. P. 7089.
16. *Maezawa H., Matsumoto J., Aiura H., Asahi S.* // Европ. пат. заявка 0445755 A2. 1991. Idemitsu Kosan Co., Ltd.
17. *Nelson G.N., Kuo C.L.* // Synthesis. 1975. № 2. P. 105.
18. *Fischer E.O., Buerger C.* // Z. Naturforsch. 1961. B. 16b. № 1. S. 77.
19. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982.
20. Бондаренко Г.Н., Фатеев О.В., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Быков В.И., Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38. № 3. С. 469.
21. *Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Motroni G.* // Makromol. Chem. 1963. B. 69. S. 224.

Addition Polymerization of Norbornene with Nickel-Based Catalysts**K. L. Makovetsky, L. I. Gorbacheva, T. G. Golenko, and I. Ya. Ostrovskaya***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninsky pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—Complexes of bis(π -pentenylnickel chloride) with electron acceptors as well as Ziegler type systems based on Ni carboxylates and organoaluminum compounds efficiently initiate the addition polymerization of norbornene under mild conditions. A homogeneous polymerization is initiated by these catalysts without any induction period but its rate soon drops drastically, seemingly due to the destruction of the active centers. Perhaps, the insufficient stability of these centers accounts for the unusual behavior of the Ni naphtenate-ethylaluminum sesquichloride system: an increase in the temperature from +20° to -20° results in the growth of the initial rate of polymerization. According to IR and NMR data, the polynorbornenes obtained do not contain any C=C double bonds, and their main chains are built from bicyclic units. Analysis of DSC thermograms for these polymers showed the absence of any transitions up to ~350°C. Addition polymers of exo- and endo-dicyclopentadiene and tetracyclododecene were also synthesized by using new catalysts.