

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 2, с. 197–204

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+49):547.313.1:546.74

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА С ЭТИЛЕНОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ФОСФОРИЛИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2005 г. К. Л. Маковецкий, В. И. Быков, А. Х. Багдасарьян, Е. Ш. Финкельштейн,  
Г. Н. Бондаренко, Т. А. Бутенко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 01.06.2004 г.

Принята в печать 30.08.2004 г.

Использованные ранее для гомополимеризации норборнена катализаторы, состоящие из солей или комплексов никеля в сочетании с алкилалюминийхлоридами, не вызывают образования сополимеров норборнена с этиленом или сопряженными диенами из-за эффективного протекания реакции передачи цепи. Установлено, что сополимеризация норборнена с этиленом протекает в мягких условиях под влиянием комплексов никеля, содержащих хелатирующие фосфорилидные лиганда, связь никель–фенил и вспомогательный слабо связанный лиганд (пиридин или сам норборнен). Для проявления каталитической активности такие комплексы не требуют применения каких-либо сокатализаторов. Соотношение звеньев норборнена и этилена в высокомолекулярных сополимерах близко к эквимольному. Рассмотрена возможная схема процесса сополимеризации.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация циклических олефинов по механизму раскрытия связи C=C под влиянием инициаторов и катализаторов разной природы до сравнительно недавнего времени приводила к образованию либо олигомерных продуктов, либо не идентифицированных спиральных полимеров. Впервые хорошо охарактеризованные высокомолекулярные аддитивные полимеры как моноциклических (цикlopентена), так и полициклических олефинов типа норборнена, содержащие циклические звенья в основной цепи, синтезированы Kaminsky с сотрудниками [1] с использованием *анса*-цирконоценовых катализаторов в сочетании с метилалюмоксаном (**МАО**). Вскоре для получения насыщенных полимеров норборнена и его производных были использованы комплексы Pd [2] и Ni [3–7]. Работы по аддитивной полимеризации норборнена

с применением других катализаторов, выполненные в последующие годы, рассмотрены в обзорах [8, 9].

Аморфные насыщенные полимеры норборнена, содержащие алифатические бициклические звенья в основной цепи, представляют особый интерес, так как характеризуются высокими прозрачностью и термостойкостью, химической инертностью и низким влагопоглощением. По комплексу свойств они являются весьма перспективными для практического применения в различных областях техники [8]. Однако их использование для изготовления массивных изделий крайне затруднительно из-за высокой температуры стеклования  $T_c$ , близкой к температуре начала разложения указанных полимеров (~400°C). Поэтому в работах ряда исследовательских групп были сделаны попытки получить сополимеры норборнена, которые при сохранении положительных свойств гомополимеров норборнена имели бы существенно более низкие температу-

E-mail: kmak@ips.ac.ru (Маковецкий Кирилл Львович).

ры стеклования и способность к переработке обычными методами. Этого удалось добиться Kaminsky [1] и сотрудникам фирмы "Hoehst" [10] проведением сополимеризации норборнена с этиленом с использованием цирконоценовых катализаторов. Недавно фирмой "Ticona GmbH" было сообщено о начале заводского производства таких материалов под маркой TOPAS® [11].

Согласно рекламе этих материалов, они представляют собой аморфные термопластики с хорошей термической и химической устойчивостью и выдающимися барьерными свойствами. Как отмечено в ряде публикаций, свойства таких сополимеров определяются комбинацией аморфности и полиолефинового характера. Они обладают высокой прозрачностью и совершенно бесцветны. Относительно однородное распределение связей С–С в полимерной молекуле и отсутствие легко поляризуемых электронных оболочек обуславливают высокую оптическую изотропность таких материалов. Предполагаемое основное направление использования TOPAS® – среды хранения оптических данных. Эти сополимеры имеют большое преимущество перед применяемыми сейчас материалами, в частности, за счет высокой прозрачности при низком двулучепреломлении и очень низкого влагопоглощения. Указанный материал особенно пригоден для изготовления высокоплотных изделий, таких как цифровые видеодиски.

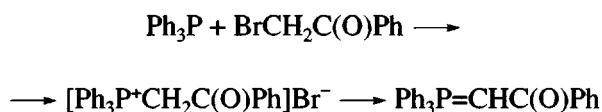
Используемые в настоящее время для сополимеризации норборнена с этиленом катализаторы проявляют высокую эффективность, но требуют применения сложных *анса*-цирконоценов и большого избытка дорогостоящего МАО (обычно мольное отношение Al : Zr ≥ 1000).

В настоящей статье приведены данные, которые показывают, что достаточно простые никелевые комплексы с хелатными фосфорилидными лигандами в отсутствие алюминийорганических сокатализаторов также позволяют получать сополимеры норборнена с этиленом [12, 13]. В 2002 г. была опубликована работа сотрудников фирмы "BF Goodrich Co" [14], также посвященная применению фосфорилидных комплексов Ni для сополимеризации норборнена с этиленом, в которой частично использованы данные наших совместных патентов [12, 13].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Норборнен ("Aldrich") перегоняли в токе Ar и приготовленные из него растворы хранили под Ar

в сосуде Шленка над натриевой проволокой. 5-Гексилнорборнен, полученный от фирмы "BF Goodrich Co", перегоняли в вакууме; 5-триметилсилилнорборнен синтезировали по реакции Дильса–Альдера из триметилвинилсилана и дициклопентадиена по методике [15]. Этилалюминийсесквихлорид, *бис*-(циклооктадиен)никель, метилдифенилфосфин, диметилфенилфосфин (все "Aldrich"), трифенилфосфин ("Fluka") и ацетилметилентрифенилфосфоран ("Fluka") использовали без дополнительной очистки. Комплекс *бис*-( $\pi$ -пентенилникельхлорид) получили взаимодействием пентенилхлорида с Ni(CO)<sub>4</sub> по методу Фишера [16]. Бензоилметилентрифенилфосфоран PPh<sub>3</sub>=CHC(O)Ph синтезировали из PPh<sub>3</sub> и фенацилбромида по методике [17]:



**Получение илида PPh<sub>3</sub>=C(SO<sub>3</sub>Na)C(O)Ph.** К 2.6 г (6.8 ммоля) PPh<sub>3</sub>=CHC(O)Ph добавляли раствор 7 ммолей SO<sub>3</sub> в 30 мл абсолютного 1,2-дихлорэтана; через 18 ч растворитель отгоняли в вакууме. Титрование отогнанного растворителя 0.1 N раствором KOH показало, что практически весь SO<sub>3</sub> вступил в реакцию. Выход илида PPh<sub>3</sub>=C(SO<sub>3</sub>Na)C(O)Ph составил 4.5 г (95%). Сuspензию его в абсолютном метаноле обрабатывали раствором NaOH в метаноле, при этом происходило полное растворение супензии.

**Получение илида PPh<sub>3</sub>=C(SO<sub>3</sub>Me)C(O)Ph.** К раствору 0.9 г (1.87 ммоля) PPh<sub>3</sub>=C(SO<sub>3</sub>Na)C(O)Ph в 10 мл абсолютного метанола добавляли раствор 0.37 г (3.77 ммоля) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 5 мл MeOH. Полученную супензию нагревали 2 ч при 75°C. После охлаждения избыток H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нейтрализовали Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Осадок отфильтровывали и метанол отгоняли в вакууме. Выход PPh<sub>3</sub>=C(SO<sub>3</sub>Me)C(O)Ph 0.8 г (92%).

**Получение илида PPh<sub>3</sub>=C(SO<sub>3</sub>C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)C(O)Ph.** Супензию 0.25 г (0.52 ммоля) илида PPh<sub>3</sub>=C(SO<sub>3</sub>Na)C(O)Ph, 0.11 г (0.52 ммоля) миристилового спирта C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>OH и 0.1 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 5 мл абсолютного *o*-дихлорбензола нагревали при перемешивании 2 ч при 75°C. После охлаждения нейтрализовали Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Осадок отфильтровывали и дихлорбензол удаляли в вакууме при 95°C. Выход PPh<sub>3</sub>=C(SO<sub>3</sub>C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)C(O)Ph составил 0.32 г (94%). Для получения илида PPh<sub>3</sub>=CHC(O)OEt проводили взаимодействие PPh<sub>3</sub> с этиловым эфиром бро-

муксусной кислоты с последующим титрованием раствором метилата Na.

Растворители очищали обычными методами, принятыми при работе с металлоорганическими соединениями. Все операции по приготовлению растворов норборнена, катализаторов и загрузке компонентов в реактор осуществляли в атмосфере очищенного от кислорода и влаги аргона. Опыты по сополимеризации проводили в реакторе из нержавеющей стали емкостью 80 мл с магнитной мешалкой.

**Пример проведения сополимеризации.** В сухой реактор загружали под Ar 0.0409 г (0.149 ммоля) бис-(циклооктадиен)никеля и 2 мл толуола. Затем вводили 0.0472 г (0.148 ммоля) ацетилметилентрифенилfosфорана и 2 мл толуола. После нескольких минут перемешивания добавляли 40 мл толуольного раствора норборнена с концентрацией 0.702 г/мл (мольное соотношение норборнен : Ni ~ 2000). В реактор подавали этилен до давления 10 атм, и сополимеризацию проводили 70 ч при комнатной температуре. К концу процесса давление в реакторе понизилось до 5 атм. После стравливания давления реактор открывали и его содержимое выливали в избыток метанола, полимерный продукт отфильтровывали и высушивали 16 ч в вакууме. Выход сополимера 14 г, содержание норборнена 46 мол. %,  $M_w = 99.4 \times 10^3$ ,  $M_n = 44.7 \times 10^3$ , температура стеклования (ДСК) 138°C.

Состав полученных сополимеров определяли по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CDCl}_3$ . Спектры регистрировали на приборе "Bruker" (модель MSL-300). ИК-спектры синтезированных илидов и сополимеров снимали на приборе "Specord M-82". Термограммы ДСК получали на приборе "Mettler" при скорости нагревания 20 град/мин. Для определения молекулярно-массовых характеристик сополимеров использовали ГПХ ("Waters").

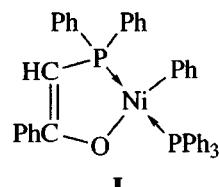
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенные ранее для аддитивной полимеризации норборнена Ni-катализаторы [7] были использованы для введения в жесткую цепь полинорборнена гибких звеньев за счет сополимеризации норборнена с линейными диенами или олефинами. Для проведения сополимеризации норборнена с сопряженными диенами (бутадиеном, изопреном и пентадиеном-1,3) была выбрана система  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCl})_2\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  [7]. При комнатной

температуре сополимеризация протекала с меньшей скоростью, чем гомополимеризация норборнена. Образующиеся сополимеры, сильно обогащенные норборненовыми звеньями, имели низкие величины MM ( $M_w \leq 10^4$ ). С увеличением содержания диена или с повышением температуры процесса наблюдалось еще большее уменьшение MM сополимеров.

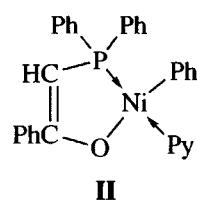
Сополимеризацию норборнена с этиленом под влиянием того же катализатора провести не удалось – вместо сополимеров был получен низкомолекулярный полинорборнен с концевыми винильными группами [7]. Можно было сделать вывод, что этилен, как и диены, выступает как эффективный агент передачи цепи. Определяющая роль ациклических олефинов в ограничении цепи при полимеризации норборнена нашла подтверждение в работе Goodall [5] при использовании высокоактивного катализатора  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\pi\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{PF}_6$ .

В поисках катализатора, способного давать сополимеры норборнена с этиленом, мы остановились на фосфорилидных комплексах никеля. Эти соединения получают по реакции  $\beta$ -кетоилидов фосфора с комплексом нульвалентного никеля в присутствии вспомогательного лиганда L. При этом образуются 4-координированные плоские квадратные комплексы. Так, комплекс



I

(L = PPh<sub>3</sub>) был использован Keim [18] как катализатор ключевой стадии крупномасштабного процесса олигомеризации этилена (процесса SHOP фирмы "Shell"). Образование смеси  $\alpha$ -олефинов C<sub>6-30</sub> в присутствии комплекса Кайма (I) является результатом эффективного протекания реакции передачи цепи по механизму  $\beta$ -Н-эlimинирования. Передача способствует присутствие лиганда PPh<sub>3</sub> в комплексе I. Добавка избытка фосфина приводит к тому, что основным продуктом олигомеризации становится бутен [19]. Позднее [20] было показано, что замена лиганда PPh<sub>3</sub> в комплексе I на менееочно связаный лиганд, например пиридин



II

**Таблица 1.** Сополимеризация норборнена и этилена с комплексом II (мольное соотношение норборнен : II = 300, растворитель толуол)

Опыт, №	Температура, °C	Давление этилена, атм	Время, ч	Выход сополимера, % к норборнену	T <sub>c</sub> , °C	Содержание норборнена в сополимере, мол. %	M <sub>w</sub> × 10 <sup>3</sup>	M <sub>n</sub> × 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	20	20	3	138	75	29	16.8	8.2	2.0
2	20	5	3.5	115	99	36	15.1	7.7	2.0
3	20	1	6	18	144	48	13.8	7.6	1.8
4*	50	5	4	24	153	50	7.4	2.8	2.6
5**	20	5	4	87	125	43	32.5	20.5	1.6
6	20	5	4	44	125	43	21.1	12.4	1.7
7	80	5	4	45	126	43	5.1	1.7	3.0

\* Сополимеризация в расплаве норборнена.

\*\* С добавкой к комплексу II эквимольного количества (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>Ni(0).

или использование акцепторов молекулы PPh<sub>3</sub> [бис-циклооктадиенникеля или комплекса Rh(I)] способствует существенному уменьшению роли β-Н-элиминирования, что дает возможность получать вместо олигомеров ПЭ. Мы предположили, что такие комплексы будут вызывать и сополимеризацию норборнена с этиленом.

Комплекс II был синтезирован по реакции эквимольных количеств бензоилметилентрифенилфосфорана с комплексом нульвалентного никеля в присутствии пиридина:



Предварительные опыты показали, что этот комплекс практически не вызывает гомополимеризацию норборнена. В то же время при давлении этилена 3–20 атм в присутствии комплекса II (мольное отношение норборнен : Ni = 300–500) в среде толуола, хлорбензола или гексана при комнатной температуре были получены сополимеры (табл. 1), хорошо растворимые в обычных органических растворителях в отличие от полинорборнена и ПЭ.

Состав сополимеров определяли по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H. Расчет основан на том, что сигналы в области 1.7–2.4 м.д. принадлежат двум протонам норборненового звена. Полученные сополимеры, как правило, содержали 40–50 мол. % норборненовых звеньев. Их термограммы (ДСК) показывали только один переход в диапазоне 125–150°C, связанный со стеклованием. В определенных условиях образуются и сополимеры, обога-

щенные звеньями этилена (~70 мол. %, T<sub>c</sub> = 75°C). Во всех случаях при ДСК-анализе не наблюдалось эндотермических пиков, обусловленных плавлением фазы ПЭ.

На рис. 1 показана зависимость температуры стеклования T<sub>c</sub> сополимеров норборнена и этилена от их состава, построенная по данным работ [21, 22] для сополимеров, синтезированных с различными циркоценовыми катализаторами, и сополимеров, полученных в настоящей работе. Эта зависимость имеет линейный характер, по крайней мере в диапазоне содержания норборненовых звеньев 20–70%. Значения T<sub>c</sub> сополимеров, синтезированных в настоящей работе с различными Ni-фосфорилидными катализаторами, удовлетворительно укладываются на эту зависимость, что в принципе позволяет оценивать состав сополимера по величине его T<sub>c</sub>.

По данным ГПХ, сополимеры имеют унимодальное ММР. Значения ММ сополимеров невелики: M<sub>w</sub> обычно не превышает 2 × 10<sup>4</sup> при M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.6–3.0. При добавке к комплексу II эквимольного количества Ni(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>, способного “извлекать” пиридин из координационной сферы Ni, значение M<sub>w</sub> возрастает до 6 × 10<sup>4</sup> (табл. 1, опыт 5). Повышение температуры полимеризации до 50–70°C вызывает понижение выхода сополимеров и уменьшение их ММ. Следует отметить, что в присутствии избытка пиридина образуются только олигомерные продукты.

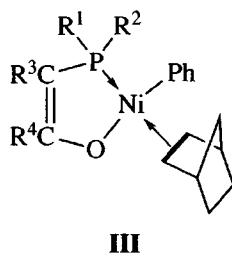
Позднее нами было показано, что катализатор можно приготавливать *in situ*, загружая в реактор

Таблица 2. Сополимеризация норборнена и этилена при 20°C с катализатором III ( $R^3 = H$ ), полученным *in situ* (растворитель толуол)

Опыт, №	$R^1$	$R^2$	$R^4$	Давление этилена, атм	Мольное соотношение норборнен : Ni, моли	Время, ч	Выход сополимера, % к норборнену	$T_c, ^\circ C$	Содержание норборнена в сополимере, мол. %	$M_w \times 10^3$	$M_n \times 10^3$	$M_w/M_n$
1	Ph	Ph	Me	7	300 : 1	20	36	146	49	27.6	15.7	1.7
2	Ph	Ph	Me	7	800 : 1	20	24	143	48	89.3	56.1	1.6
3	Ph	Ph	Me	10	2000 : 1	70	50	138	46	99.4	44.7	2.2
4	Ph	Ph	Me	14	3000 : 1	20	54	132	45	95.5	30.0	3.2
5	Ph	Ph	Me	14	6000 : 1	40	46	125	43	93.0	31.6	2.9
6	Ph	Ph	Ph	14	6000 : 1	40	45	123	42	71.7	50.2	1.4
7	Ph	Ph	H	14	6000 : 1	20	6	126	43	39.5	16.6	2.4
8	Ph	Me	Ph	2	300 : 1	48	11	164	55	25.7	12.4	2.1
9	Me	Me	Ph	7	300 : 1	170	13	182	62	53.1	26.2	2.0

илид и  $Ni(C_8H_{12})_2$  в присутствии норборнена. При этом образуется  $Ni$ -илидный комплекс, в котором роль слабо связанного лиганда вместо пиридина играет сам норборнен или его производное. В дальнейшем использовали катализаторы, получаемые этим методом.

Чтобы изучить влияние природы фосфорилидного лиганда на активность катализаторов общей формулы



( $R^1, R^2 = Ph, Me; R^3 = H, NaO_3S, MeO_3S, HO_3S, C_{14}H_{29}O_3S; R^4 = Ph, Me, H, OEt$ ; L = норборнен), был синтезирован ряд илидов, содержащих различные заместители. С катализаторами, приготовленными *in situ*, была проведена сополимеризация норборнена и этилена (табл. 2).

Илидные комплексы на основе  $PPh_3=C(SO_3H)C(O)Ph$  и  $PPh_3=CHC(O)OEt$  практически не проявили активности в сополимеризации. С комплексом натриевой соли сульфирированного илида  $PPh_3=C(SO_3Na)C(O)Ph$  с невысоким выходом получен сополимер с  $M_n = 8 \times 10^3$  и содержанием норборненовых звеньев 46 мол. % (из-за нерастворимости этого  $Ni$ -комплекса в углево-

дородах сополимеризацию проводили в ТГФ). При использовании  $Ni$ -комплекса илида  $PPh_3=C(SO_3C_{14}H_{29})C(O)Ph$  сополимеризация протекала медленно; образующийся сополимер имел значения  $M_w = 1.2 \times 10^3$  и  $M_n = 7 \times 10^2$ .

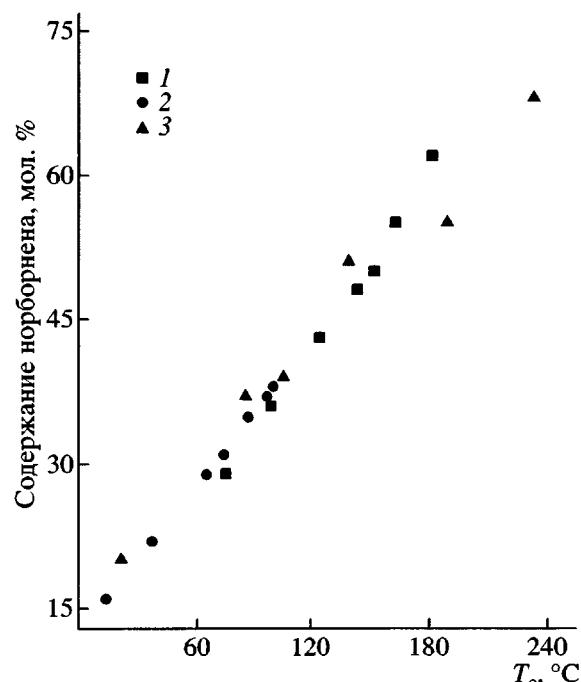


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования  $T_c$  от содержания норборнена для сополимеров норборнена с этиленом, полученных с различными катализаторами: 1 – фосфорилидные комплексы  $Ni$  (настоящая работа), 2 –  $[Me_2C(3-trip-BuCp)(Flu)]ZrCl_2/MAO$  [22] и 3 – анса-циркоцены/МАО [21].

**Таблица 3.** Двойные и тройные сополимеры этилена, норборнена и 5-гексилнорборнена или 5-триметилсилилнорборнена, полученные в присутствии катализатора III ( $R^1, R^2, R^4 = Ph$ ;  $R^3 = H$ ) при  $20^\circ C$  (растворитель толуол)

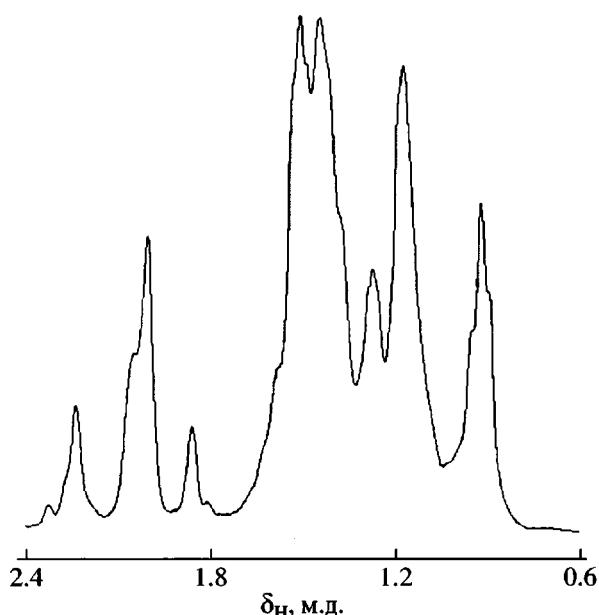
Опыт, №	Мольное отношение, производное норборнена* : норборнен : III	Давление этилена, атм	Время, ч	Выход сополимера, % к норборнену	$T_c, ^\circ C$	Состав сополимеров, мол. %	$M_w \times 10^3$	$M_n \times 10^3$	$M_w/M_n$
1	500 : 0 : 1	14	48	50	10	Гексилнорборненовые звенья Звенья $CH_2-CH_2$	38 62	34.2 19.5	1.7
2	500 : 5000 : 1	14	60	42	123	Гексилнорборненовые звенья Норборненовые звенья Звенья $CH_2-CH_2$	4 41 55	68.4 44.2	1.5
3	3000 : 3000 : 1	14	20	9	72	Гексилнорборненовые звенья Норборненовые звенья Звенья $CH_2-CH_2$	22 26 52	53.2 26.2	2.0
4	3000 : 3000 : 1	14	60	6	118	Триметилсилилнорборненовые звенья Норборненовые звенья Звенья $CH_2-CH_2$	19 24 57	42.2 21.9	1.9

\* В опытах 1–3 в качестве производного норборнена использовали 5-гексилнорборнен, а в опыте 4 – 5-триметилсилилнорборнен.

Для комплексов, полученных по реакции  $Ni(C_8H_{12})_2$  с илидами формулы  $P(Ph)_n(Me)_{3-n} = CHC(O)Ph$  ( $n = 1-3$ ), наблюдается существенное понижение активности в сополимеризации при

уменьшении числа групп Ph у атома фосфора (табл. 2, опыты 6, 8, 9). При этом  $T_c$  полученных сополимеров возрастает с  $123^\circ C$  для  $n = 3$  до  $163$  и  $182^\circ C$  для комплексов с  $n = 2$  и  $1$  соответственно. Очевидно, что в цепи двух последних сополимеров присутствуют диады норборнен-норборненовых звеньев. На это указывают и данные их спектров ЯМР  $^1H$  (рис. 2). Для сополимера с  $T_c = 182^\circ C$  интегральные интенсивности сигналов в области  $1.7-2.4$  и  $0.6-1.7$  м.д. составляют  $0.1915$  и  $1.000$ . Это соответствует содержанию звеньев норборнена  $62$  мол. %. В спектре сополимера с  $T_c = 164^\circ C$  соотношение интенсивности  $0.1782 : 1.000$  и содержание звеньев норборнена  $55$  мол. %.

Результаты проведенного исследования сополимеризации норборнена с этиленом под влиянием различных никель-илидных комплексов показали, что относительно высокий выход высокомолекулярных сополимеров норборнена с этиленом может быть получен с комплексами типа III, где  $R^1 = R^2 = Ph$ ,  $R^3 = H$  и  $R^4 = Ph$  или  $Me$ . Для синтеза сополимеров с достаточно высокой ММ была проведена сополимеризация норборнена с этиленом при низких концентрациях катализатора. В этих опытах (табл. 2, опыты 3–7) катализатор готовили взаимодействием *in situ* ацетилмети-



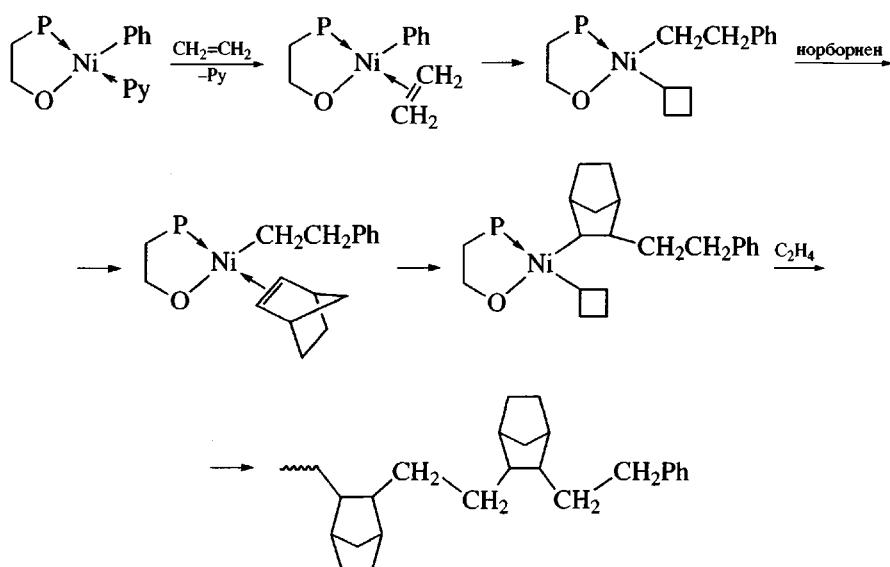
**Рис. 2.** Спектр ЯМР  $^1H$  сополимера норборнена (62 мол. %) с этиленом,  $T_c = 182^\circ C$  (последний опыт в табл. 2).

лен- или бензоилметилентрифенилфосфорана с небольшим избытком  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$  в присутствии норборнена. В таких концентрационных условиях процесс при комнатной температуре протекает сравнительно медленно (20–70 ч), но позволяет с хорошим выходом получать сополимеры с  $M_w$  до  $\sim 10^5$ .

Катализатор III ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}$ ) был использован и для сополимеризации этилена с 5-гексильтрорненом. Предварительно показано, что гомополимеризация 5-гексильтрорнена подобно норборнену с этим катализатором проходит очень медленно – выход полимера с  $T_c = 124^\circ\text{C}$  за 60 дней составил только  $\sim 3\%$ . Результаты сополимеризации 5-гексильтрорнена с этиленом, а также тройной сополимеризации этилена, норборнена и 5-гексильтрорнена или 5-триметилсилильнорборнена приведены в табл. 3.

Сополимер этилена и 5-гексильтрорнена с 38 мол. % звеньев последнего представляет собой эластомер с  $T_c = 10^\circ\text{C}$ . Тройные сополимеры, содержащие 52–57 мол. % этиленовых звеньев, являются пластиками с  $T_c = 70–120^\circ\text{C}$ . Соотношение звеньев норборнена и его производного в сополимере зависит от исходного соотношения сомономеров. Исходя из состава сополимеров, при эквимольном соотношении норборнен : 5-гексильтрорнен и норборнен : 5-триметилсилильнорборнен (табл. 3, опыты 3 и 4) можно сделать вывод, что при сополимеризации норборнен несколько более активен, чем его 5-замещенные производные.

Как отмечено выше, при сополимеризации норборнена и этилена в основном образуются сополимеры с составом звеньев, близким к эквимольному. Формирование таких сополимеров можно представить следующей схемой:



Слабо связанный с Ni пиридиновый (или норборненовый) лиганд может вытесняться обоими мономерами, но координированный норборнен по стерическим причинам не способен внедряться по связи Ni–Ph. Внедрение координированной молекулы этилена проходит легко. Освободившееся координационное место в полученном  $\beta$ -фенилэтильном комплексе предпочтительно занимается напряженной молекулой норборнена, которая затем внедряется по связи Ni–CH<sub>2</sub>. Опять-таки по стерическим причинам по связи Ni–норборнил

может внедряться только молекула этилена. Повторение этих стадий в конечном счете должно приводить к образованию чередующегося сополимера, в котором отсутствуют диады норборнен–норборнен.

Таким образом, в настоящей работе показано, что для получения сополимеров норборнена с этиленом вместо сложных цирконоценовых катализитических систем могут быть использованы доступные фосфорилидные комплексы Ni(II).

Авторы выражают благодарность фирме "BF Goodrich" (США) за финансовую поддержку работы и д-ру B. Goodall за ряд предоставленных реагентов и полезное обсуждение результатов работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W., Bark A., Daeke I. // Proc. Int. Symp. Recent Dev. Olefin Polym., Catal. Amsterdam, 1990. P. 425.
2. Mehler C., Risse W. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 5. P. 255.
3. Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Островская И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 435.
4. Бондаренко Г.Н., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Быков В.И., Фатеев О.В., Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 469.
5. Goodall B.L., Barnes D.A., Benedict G.M., McIntosh L.H., Rhodes L.F. // Polym. Prepr. 1997. V. 76. P. 56.
6. Makovetsky K.L., Gorbacheva L.I., Golenko T.G., Bondarenko G.N., Ostrovskaya I.Ya. // Abstrs. Int. Symp. "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation". Saint-Petersburg, 1997. P. O-003.
7. Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Бондаренко Г.Н., Островская И.Я. // Тез. докл. Рос. конф. "Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов". Черноголовка, 1998. С. 33.
8. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1525.
9. Маковецкий К.Л. // Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров. М.: Химия, 2003. С. 28.
10. Cherdron H., Breckner M.-J., Osan F. // Angew. Makromol. Chem. 1994. B. 223. № 4011. S. 121.
11. Chem. Eng. 2000. V. 107. № 11. P. 25.
12. Makovetsky K.L., Finkelshtein E.Sh., Bykov V.I., Bagdasaryan A.Kh., Goodall B.L., Rhodes L.F. // Pat. WO 98563837 Al. 1998.
13. Makovetsky K.L., Finkelshtein E.Sh., Bykov V.I., Bagdasaryan A.Kh., Goodall B.L., Rhodes L.F. // Pat. 5929181 USA. 1999.
14. Benedikt G., Elce E., Goodall B.L., Kalamardis H.A., McIntosh L.H., Rhodes L.F., Selvy K.T. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 8978.
15. Cunico R.F. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 7. P. 929.
16. Fischer E.O., Buerger C. // Z. Naturforsch. 1961. B. 16b. № 1. S. 77.
17. Ramirez F., Dershowitz S. // J. Org. Chem. 1957. V. 22. № 1. P. 43.
18. Keim W., Kowaldt F.H., Goddard R., Krueger C. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978. V. 17. № 6. P. 466.
19. Кайм В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1644.
20. Klabunde U., Ittel S.D. // J. Mol. Catal. 1987. V. 41. № 2. P. 123.
21. Land H.T., Osan F., Wehrmeister T. // Polym. Prepr. 1997. V. 76. P. 22.
22. Arndt M., Beulich J. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 6. P. 1221.

### Copolymerization of Norbornene with Ethylene Catalyzed by Nickel Complexes with Phosphorylide Ligands

**K. L. Makovetskii, V. I. Bykov, A. Kh. Bagdasar'yan, E. Sh. Finkel'shtein,  
G. N. Bondarenko, and T. A. Butenko**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—Catalytic systems based on salts or complexes of nickel in combination with alkylaluminum chlorides that were previously used for the homopolymerization of norbornene were shown to be incapable of producing norbornene copolymers with ethylene or conjugated dienes due to the efficient chain-transfer reaction. It was found that the copolymerization of norbornene with ethylene proceeds under mild conditions when nickel complexes containing chelating phosphorylide ligands, nickel–phenyl bonds, and auxiliary weakly bonded ligands (pyridine or norbornene itself) are used. No cocatalysts are required for manifestation of the catalytic activity of these complexes. The ratio of norbornene and ethylene units in high-molecular-mass copolymers is close to equimolar. The feasible scheme of copolymerization is discussed.