

УДК 541.64:547.313

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА С ОЛЕФИНАМИ

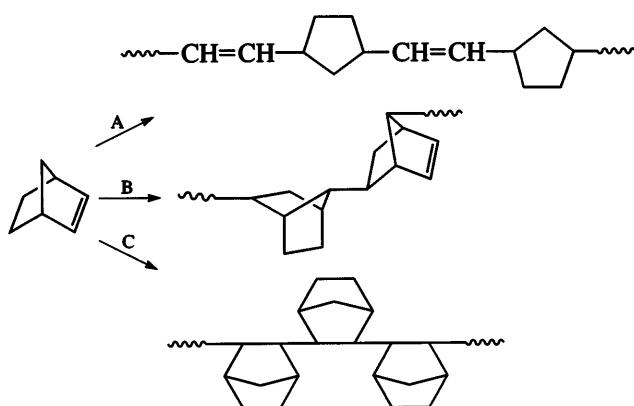
© 2008 г. К. Л. Маковецкий

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Обзор посвящен исследованиям катализитической аддитивной полимеризации норборнена и его производных под влиянием разнообразных комплексов переходных металлов. Рассмотрены работы по сополимеризации норборнена с α -олефинами. Материал обзора содержит преимущественно данные, опубликованные в открытой печати в 2000–2006 гг.

Настоящий обзор посвящен аддитивной полимеризации бициклического олефина, бицикло[2.2.1]гептена-2 или норборнена (НБ) и его производных, а также сополимеризации НБ с олефинами. В нем рассмотрены результаты исследований, выполненных после 2000 г. Отдельно рассмотрена сополимеризация НБ с олефинами. Предыдущий обзор этого бурно развивающегося направления полимерной химии был напечатан в нашем журнале в 1999 г. [1]. За прошедшие годы появилось множество публикаций, в которых затронуты различные аспекты получения полимеров и сополимеров НБ, их свойств и применения. В зарубежной печати за указанное время опубликованы два обзора [2, 3], посвященные этой теме и также в значительной степени устаревшие.

Известно, что полимеризация НБ может реализоваться по трем направлениям, приводящим к образованию полимеров с резко отличающимся строением звеньев и соответственно с разными свойствами.



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

Полимеризация под влиянием катализаторов метатезиса (направление А), протекающая с раскрытием цикла, дает насыщенный полимер с чередующимися виниловыми и 1,3-циклопентеновыми группами. Метатезисная полимеризация НБ и, преимущественно, его производных с разнообразными заместителями явилась предметом подробного изучения в последние десятилетия.

Направление С, реализующееся за счет раскрытия двойной связи С = С НБ, – аддитивная (виныльная) полимеризация. Получаемый полимер является полностью насыщенным и содержит бициклические звенья в основной цепи. Наконец, полимеризация НБ по направлению В протекает с переносом реакционного центра и приводит также к насыщенному полимеру с бициклическими звеньями другой структуры. Это направление до самого последнего времени не привлекало серьезного внимания, поскольку применяемые для его реализации катионные и радикальные инициаторы вызывали образование только олигомерных продуктов.

ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА

Хотя в первых публикациях о синтезе аддитивного полинорборнена (ПНБ) в качестве катализаторов были предложены системы на основе соединений переходных металлов IV группы (титана и циркония), последующие исследования показали, что более перспективными являются системы на основе палладия и никеля. К исполь-

зованию титановых катализаторов определенный интерес сохраняется, тогда как катализаторы на основе циркония, впервые примененные Kaminsky в самом конце 80-х годов XX века, не получили развития. Это связано с нерастворимостью получаемых ПНБ в любых органических растворителях.

Палладиевые катализаторы

Именно катализаторы на основе соединений Pd впервые позволили получить хорошо охарактеризованные высокомолекулярные аддитивные полимеры НБ и некоторых его производных. Работы с использованием Pd-катализаторов, выполненные до 1999–2000 гг., были рассмотрены в обзорах [1, 2]. Ниже обсуждаются более поздние научные публикации, посвященные данной теме.

В работе [4] полимеризацию НБ проводили при комнатной температуре в смеси толуола с CH_2Cl_2 в присутствии простых соединений палладия – PdCl_2 , K_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$, а также ряда комплексов типа $[\text{K}(18\text{-краун}-6)]_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{K}(18\text{-краун}-6)]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$, [имидаэолий] $_2[\text{PdCl}_4]$ и т.д. В качестве сокатализаторов применяли метилалюмоксан (МАО) или комбинацию $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с Et_3Al . Ряд использованных систем, в том числе система $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ –МАО, показали очень высокую активность ($>10^4$ кг ПНБ/моль Pd ч). Полученные полимеры в основном не растворимы в обычных органических растворителях.

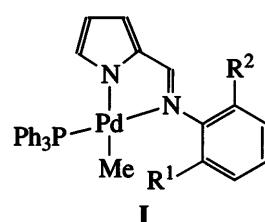
В работе [5] для полимеризации НБ и ряда его производных (дициклопентадиена, 5-бутилнорборнена и других) был использован катализатор, образующийся *in situ* при эквимольном взаимодействии комплекса $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$, $\text{NaB}[3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ и PPh_3 . Полимеризацию проводили обычно при 25°C в среде CH_2Cl_2 . Полимеризация самого НБ при очень низкой концентрации катализатора (мольное отношение мономер : Pd = 3.5×10^5) протекала с чрезвычайно большой скоростью – менее чем за 2 мин достигался количественный выход ПНБ. Это соответствовало фантастической производительности катализатора – около 1000 тонн ПНБ/моль Pd ч. Полимер не растворим в обычных растворителях. Менее эффективно протекала полимеризация НБ с функциональными группами, например –COOR. Полагают, что активным центром полимеризации является

очень реакционный катионный комплекс $[\text{Pd}(\text{L})\text{Me}]^+\text{B}[3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$, нестойкий в отсутствие мономера.

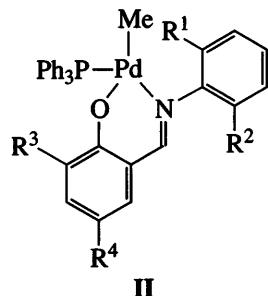
Более стабильный, хотя и менее активный катализатор образуется при взаимодействии $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdX}(\text{PR}_3)]$ с $\text{Li}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\} \cdot 2.5\text{OEt}_2$ [6]. Этот катализатор использован для инициирования полимеризации смеси 5-бутилнорборнена с 5-(триэтоксилил)норборненом (95 : 5) при 65°C . В качестве ацидолиганда X при Pd применяли анионы Cl^- , OAc^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , OC(O)CF_3^- . Наиболее активны катализаторы, содержащие трифлатный или трифторацетатный лиганды. Природа фосфина также оказывала некоторое влияние на активность катализатора и ММ сополимера. Последнюю можно было регулировать введением в систему гексена-1. Интересно отметить, что добавка воды в количестве 1000 м.д. не влияла на выход сополимера.

Проведена аддитивная полимеризация НБ с комплексами $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]\text{MtX}_2$ ($\text{Mt} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Co}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n = 2\text{--}5$), активированными МАО или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-Et}_3\text{Al}$ [7]. При комнатной температуре активность проявили только комплексы Ni и Pd, причем среди Pd-комплексов наиболее эффективен комплекс с $n = 2$. В комбинации с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-Et}_3\text{Al}$ он показал активность 1.9×10^4 кг ПНБ/моль Pd ч. Авторы полагают, что при взаимодействии компонентов катализатора образуется нестабильный катион $[\text{Pd}(\text{II})(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)]^{2+}$. Он диспропорционирует на неактивный и выделяемый $[\text{Pd}(\text{II})(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]^{2+}$ и высокоактивный “naked” катион Pd^{2+} в паре со слабо координирующим анионом $[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$.

В работе [8] был осуществлен синтез серии нейтральных комплексов Pd(II) с несимметричными пиррол-иминатными

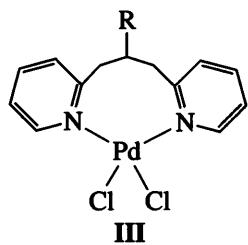


и салицил-альдиминатными лигандами

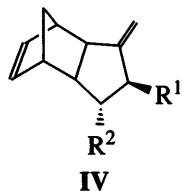


В сочетании с модифицированным МАО они были использованы как катализаторы полимеризации НБ при 30°C. Активность составляла $(1.5 - 8.5) \times 10^3$ кг ПНБ/моль Pd ч. Полученный аддитивный ПНБ не растворялся даже в *o*-дихлорбензоле и по данным широкогоугловой рентгеновской дифракции аморфный.

1,3-Ди(2-пиридинил)пропановые комплексы Pd(II) формулы



(R = H, Ph, пентил, толил и ферроценил), активированные МАО, использованы для инициирования полимеризации НБ в работе [9]. С комплексами, когда R = H, Ph, амил ([Pd] = 0.1 мол. %, Al : Pd = 2000), за 5 мин при ~20°C с практическим количественным выходом были получены растворимые высокомолекулярные полимеры (M_w до 5.9×10^5), тогда как столь же активные системы с R = толил и ферроценил дали ПНБ, не растворимый в 1,3,5-трихлорбензоле при 150°C. С катализатором III (R = толил)-МАО проведена также сополимеризация НБ с его производными формулы

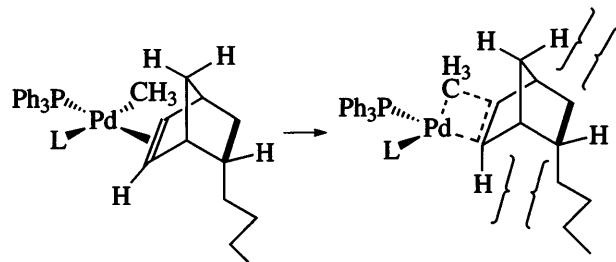


С хорошим выходом получены аморфные сополимеры с составом, близким к составу исходной

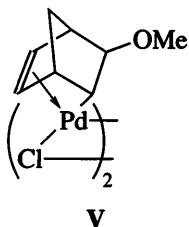
смеси мономеров. Сополимеры имели $M_w > 10^5$ и растворялись в ТГФ, CHCl₃ и CH₂Cl₂.

Для полимеризации НБ использованы комплексы Pd(II) с α -глиоксимовыми лигандами (диметил- и дифенилглиоксимом и 1,2-циклогександиондиоксимом), активированные МАО, одним B(C₆F₅)₃ или его комбинацией с Et₃Al [10]. Наибольшую активность показал комплекс с диметилглиоксимом. Во всех случаях полученные полимеры были не растворимы.

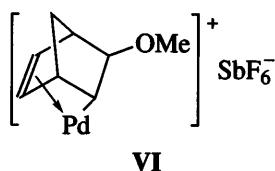
Каталитическая система $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}-\text{PPPh}_3-\text{[PhNHMe}_2\text{]}-\text{[B(C}_6\text{F}_5\text{)}_4]$ применена в работе [11] для выяснения влияния конформации мономера на эффективность аддитивной полимеризации ряда алкильных и функциональных производных НБ. Как и ожидалось, скорость полимеризации экзо-конформеров 5-карбоэтоксинорборнена и 5-метилацетоксинорборнена существенно превышала скорость превращения соответствующих эндо-конформеров из-за взаимодействия функциональных групп в последних с металлом активного центра. Однако неожиданно было установлено, что не содержащий координирующейся функциональности 5-бутилнорборнен еще более склонен к расходу экзо-конформера. Следовательно, координация эндо-функциональности не может быть единственной причиной большей реакционности экзо-конформеров. Очевидно, что в случае эндо-конформера реализуется неблагоприятное взаимодействие между заместителем и винильным водородом, который перегибридизуется из sp² в sp³ после координации и последующего внедрения по связи Pd–алкил. Это поднимает энергетический барьер для внедрения эндо-конформера, что приводит к снижению скорости полимеризации. Размер заместителя также имеет значение, поскольку в ряду 5-алкилнорборненов скорость полимеризации падает с удлинением цепи алкильного заместителя от бутила к децилу:



Ранее предложенный для полимеризации НБ достаточно активный однокомпонентный катализатор — σ,π -комплекс Pd(II)



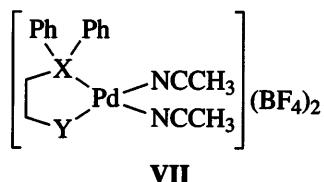
и близкий по строению моноядерный комплекс



были использованы в работе [12] сами по себе и в присутствии МАО. Скорость полимеризации НБ с комплексом VI в 60 раз выше, чем в присутствии комплекса V. Полученные ПНБ имели относительно невысокую ММ и растворялись при комнатной температуре в толуоле и хлорбензоле. При добавлении в систему МАО ($Al : Pd = 200 - 6000$) активность комплекса VI возрастила на несколько порядков, но образующиеся полимеры были не растворимы. Сополимеризация НБ с метиловым эфиром норборненкарбоновой кислоты под влиянием комплекса VI протекала существенно медленнее гомополимеризации НБ, особенно при высоком содержании эндо-конформера в функциональном НБ. Интересно отметить, что конформация мономера не влияла на степень вхождения последнего в сополимер.

В работе [13] с катализатором VI были синтезированы аддитивные полимеры чистых экзоизомеров диалкиловых эфиров норборнендикарбоновой кислоты (алкил C_{1-6}). Полимеры, полученные с выходом 69–95%, хорошо растворялись в ТГФ, $CHCl_3$ и CH_2Cl_2 и имели $M_w = (5-11) \times 10^4$ при $M_w/M_n = 1.2 - 1.5$. Они были стабильны при нагревании до $330^\circ C$. С удлинением алкильного заместителя T_c полимеров (определенена по максимуму модуля потерь) понижались с 322 до $203^\circ C$ (для полимера с метильными заместителями T_c определить не удалось).

Комpleксы Pd с bidentatными лигандами общей формулы



($X = As, P; Y = SMe, PPh_2$) использованы для инициирования полимеризации НБ [14]. Процесс проводили при $\sim 20^\circ C$ в смеси CH_2Cl_2 , $1,2-C_6H_4Cl_2$ и $PhNO_2$. С хорошим выходом синтезированы растворимые ПНБ с $M_w = (5-11) \times 10^4$ и $M_w/M_n \sim 2$.

Интересный результат получен в работе [15] с использованием Pd-катализатора, не содержащего алкилирующего агента. Система $Pd(AcAc)_2 - BF_3 \cdot OEt_2$ при мольном соотношении $B : Pd \approx 25$ проявила высокую активность при полимеризации НБ (до 20 тонн ПНБ/моль Pd ч). Был синтезирован высокомолекулярный ПНБ с узким ММР ($M_w/M_n \sim 1.6$), значениями $[\eta]$ до 2.64 дL/g (1,2,4-трихлорбензол, $25^\circ C$) и $T_c = 345 - 365^\circ C$. Данные ЯМР ^{13}C полученного полимера неожиданно показали, что его цепь состоит исключительно из звеньев 2,7-структур:



Такую структуру ранее наблюдали только у олигомерных продуктов, образующихся при катионной или радикальной полимеризации НБ [16]. Авторы предположили, что и в их случае полимеризация имеет карбокатионный характер. Позднее те же авторы установили [17], что добавка к системе $Pd(AcAc)_2 - 25 BF_3 \cdot OEt_2$ уже 1–2 молей PPh_3 приводила к некоторому понижению активности и превращению системы в катализатор координационной полимеризации, вызывающий образование полимеров НБ и его алкилзамещенных производных со звеньями 2,3-структур. Добавка к такой системе 5 эквивалентов катионного ингибитора (2,6-di-*tert*-бутилпиридина) не влияла на процесс полимеризации. Активность системы при полимеризации алкилнорборненов (алкил — пропил, бутил, гексил, децил), как и следовало ожидать, понижалась при удлинении цепи алкила. Хотя природа активных центров в этой системе остается пока неясной, полагают, что ответствен-

ными за катализическую активность являются возникающие в системе центры Pd–H. В последующей работе [18] при полимеризации 5-алкилнорборненов и их сополимеризации с НБ в составе катализической системы вместо монофосфинов были применены дифосфины. Активность наиболее эффективного катализатора, содержащего $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$, оказалась сравнимой с проявляемой наиболее активными системами на основе “поздних” переходных металлов. Следует отметить, что возможность получения ПНБ с 2,7-структурой звеньев в работе [15] ставят под сомнение последние результаты тех же авторов [19]. По этим данным простая замена $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ на карбоксилат $\text{Pd}(\text{II})$ приводила к образованию ПНБ 2,3-структуры. Поскольку ЯМР ^{13}C -спектры ПНБ, представленные в работах [15, 19], практически идентичны, можно полагать, что в обоих случаях полимеры имели одинаковую структуру звеньев.

Никелевые катализаторы

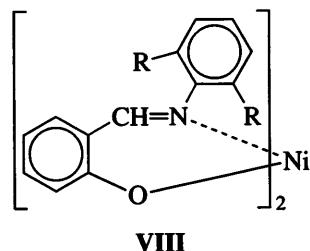
Первые работы по использованию соединений и комплексов Ni в качестве компонентов катализаторов аддитивной полимеризации НБ появились еще в прошлом десятилетии [1, 2]. В последние годы количество публикаций в этой области резко возросло. Наиболее простые системы состоят из карбоксилатов или ацетилацетоната Ni(II) и МАО. В ряде исследований было показано, что один МАО способен инициировать полимеризацию НБ, но с очень низкой активностью. Еще в работе [20] было установлено, что октаноат или ацетилацетонат Ni в сочетании с МАО ($\text{Al} : \text{Ni} = 10^4$) при полимеризации НБ в толуоле при комнатной температуре проявляют очень высокую начальную активность (более 10^4 кг ПНБ/моль Ni ч), на несколько порядков превышающую активность циркоценовых систем. Полученные полимеры, что удивительно, были растворимы в толуоле и имели $M_w > 10^6$ при $M_w/M_n \sim 1.5$ –1.7.

Недавно с помощью катализаторов на основе нафтената Ni или π -пентенилникельхлорида и МАО синтезированы аморфные аддитивные полимеры 5-триметилсилилнорборнена с $M \sim 3 \times 10^5$ и $T_c > 340^\circ\text{C}$. 5,6-Бис(триметилсилил)норборнен, имеющий эндо-, экзо-конформацию заместителей, в присутствии этих катализаторов гомополи-

меров не образовывал, но вступал в сополимеризацию с незамещенным НБ и гексилнорборненом [21, 22]. Исследование газотранспортных свойств пленок из поли(5-триметилсилилнорборнена) показало, что он относится к классу стеклообразных полимеров, характеризующихся высокой проницаемостью и высоким свободным объемом, и является перспективным для изготовления газоразделительных мембран [23].

Система $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ –МАО была применена для получения высокомолекулярного аморфного ПНБ также в работах [24–26]. Полимеризация 5-винилнорборнена с тем же катализатором протекала менее эффективно, но винильные группы сохранялись в полимере неизменными [27].

В последние годы было опубликовано большое число исследований, где в качестве катализаторов аддитивной полимеризации НБ применены нейтральные комплексы Ni с бидентатными N^O или N^N лигандами типа оснований Шиффа. Еще в работе [28] для инициирования этой реакции успешно использованы бис-хелатные салицилальдиминатные N^O -комpleксы Ni ($\text{R} = \text{H}, i\text{-Pr}$)

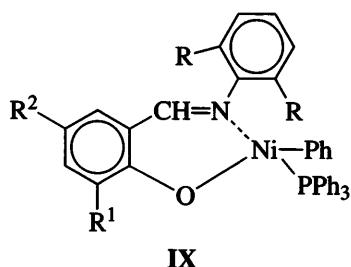


VIII

в комбинации с $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. В большинстве последних работ сокатализатором являлся МАО или его модификации. В работе [29] высокомолекулярный растворимый ПНБ был получен также с бис-(салацилальдиминатными) системами при ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$), активированными модифицированным МАО. При 30°C и очень низкой концентрации катализатора (мольное соотношение НБ : Ni = 47800) активность достигала 1.3×10^4 кг ПНБ/моль Ni ч. Синтезированные полимеры имели M_η до 8×10^5 и T_c до 403°C . Еще большую активность проявила система из бис- N -дифенилметилсалацилальдимината Ni и МАО, вызывающая образование растворимого аморфного ПНБ с $M > 3 \times 10^6$ [30]. В недавней работе [31] для эффективного инициирования полимеризации НБ был использован ряд биядерных комплексов Ni и Pd с лигандами салицилальдиминового типа об-

щих формул $[(XC_6H_2CH = N(i\text{-Pr})_2C_6H_3)MtRL]_2$ и $[(XC_{10}H_7CH = N(i\text{-Pr})_2C_6H_3)MtRL]_2$ ($X = H$ или NO_2 ; $R = Ph$ или Me ; $L = PPh_3$ или Py), активированных модифицированным МАО. Активность таких катализаторов зависела от структуры комплексов и в отдельных случаях достигала 2.3×10^5 кг ПНБ/моль Mt ч. Комплексы Pd с $L = PPh_3$ были значительно более активны, чем комплексы с $L = Py$, но во всех случаях ПНБ, получаемые с Pd , были нерастворимы.

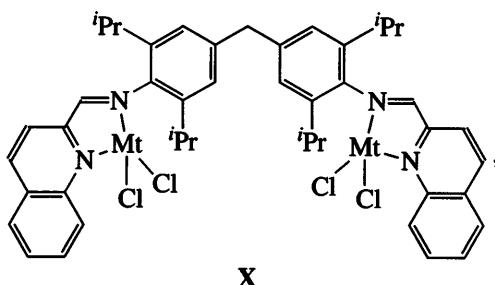
Мономерные комплексы Ni с салицилальдиминатными лигандами формулы



($R = Me, i\text{-Pr}$; $R^1 = H, t\text{-Bu}$; $R^2 = H, t\text{-Bu}, Ph$) в присутствии модифицированного МАО тоже были эффективны при синтезе ПНБ [32]. Полимеризацию проводили при мольном соотношении НБ : Al : Ni = $10^5:(2 \times 10^3):1$, при этом комплексы с разными заместителями проявили близкую активность (до 7×10^4 кг ПНБ/моль Ni ч). Полимеры с M_n до 1.5×10^6 растворимы в хлорбензоле при 20°C. Еще более высокую активность в полимеризации НБ (до 2.86×10^5 кг ПНБ/моль Ni ч) показали комплексы типа IX с $R^1 = R^2 = Cl$ или I и со связью Ni- α -нафтил, активированные МАО [33]. Полученные ПНБ имели $M_w = (5-20) \times 10^5$ и стабильны до 450°C. Близкие по строению к IX N-нафтилсалицилальдиминатные комплексы, активированные МАО, также дали высокий выход ПНБ [34].

Для синтеза ПНБ использованы (также в присутствии МАО или модифицированного МАО) и комплексы $N^{\wedge}O$, полученные из $NiCl_2$ и 1-арил-иминометилен-2-нафтоля (арильная группа – замещенные фенил или α -пиридинил) [35], несимметричные β -кетоиминатные комплексы $[2,6-Me_2C_6H_3N=CMeCH=CRO]_2Ni$ ($R = Ph, CF_3$) [36], β -кето- и β -дикетоиминатные комплексы [37], анилидо-иминовые комплексы общей формулы $[(Ar^1N=CHC_6H_4NAr^2)NiBr]_2$, мономерные в рас-

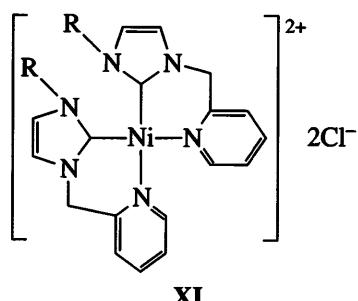
творе [38]. Описано также применение для этой цели биядерных пиридин-иминовых комплексов Ni и Pd типа [39, 40]



нейтральных пиррол-иминовых комплексов $[2-(ArN=CH)C_4H_3N]Ni(PPh_3)Ph$ [41], бис-(бензимидазольных) комплексов $Ni(II)$ [42], бензимидинатных комплексов, например $PhC(NSiMe_3)_2Ni(AcAc)$ (ТМЭДА) [43].

Нейтральные комплексы $Ni(II)$ и $Pd(II)$ с β -кетоиминатными лигандами, активированные МАО, эффективно использовались в полимеризации НБ. Наиболее активным оказался комплекс Pd (до 8×10^4 кг ПНБ/моль Pd ч). С умеренным выходом получены также сравнительно высокомолекулярные сополимеры НБ с норборненилметилацетатом [44].

Высокую активность в аддитивной полимеризации НБ проявили и пиколил-функционализированные N-гетероциклические карбеновые комплексы Ni формулы



($R = Me, CH_2Ph$) в присутствии МАО [45]. α -Дииминовые и бис-(имино)пиридиновые комплексы Ni в сочетании с МАО были успешно применены в полимеризации НБ в работе [46]. Интересно отметить, что ЯМР-анализ ПНБ, растворимых в CH_2Cl_2 , показал присутствие некоторого количества ненасыщенных звеньев, возникающих по механизму метатезисной полимеризации. Не исключено, что их образование обусловлено катализитическим действием одного МАО.

Для получения ПНБ предложены и ацилгидразоневые комплексы Ni, синтезированные из $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 4,5-диазафлуоренон-9-бензоилгидразона или 2-(пиридинкарбоксальдегид)бензоилгидразона и активированные МАО ($\text{Al} : \text{Ni} < 200$) [47].

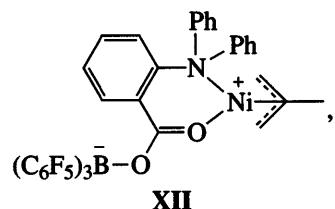
Дигалоген(дифосфан)никелевые комплексы $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)\text{NiX}_2$ ($n = 2-5$; X = Cl или Br), активированные МАО или комбинацией $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$ с Et_3Al , проявили довольно высокую активность при полимеризации НБ [4, 7]. Активность существенно зависела от длины метиленового спейсера и природы аниона X; наилучшие результаты получены при $n = 5$ и X = Br.

Следует отметить, что практически все описанные выше комплексы Ni активны в полимеризации НБ только в присутствии алкилирующих агентов, преимущественно МАО. Исключением является предложенная в работе [48] система, состоящая из $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ и эфирата BF_3 . Эта система при большом избытке BF_3 (B : Ni = 200–400) оказалась очень эффективной при получении высокомолекулярного ПНБ, имеющего 2,3-структурную звеньев. Активность достигала 4.2×10^3 кг ПНБ/моль Ni ч). Оба компонента системы сами по отдельности, а также выделенный индивидуальный комплекс $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}]\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ не вызывали полимеризацию НБ. Полагают, что активными центрами реакции являются возникающие в системе гидридные комплексы Ni. В присутствии этилена та же система вызывала образование олигомеров НБ (степень полимеризации равна девяти) с концевыми винильными группами, представляющих интерес в качестве макромономеров [49].

В работе [50] исследована возможность активации комплексов Ni(0) и Ni(II) для полимеризации НБ добавкой сильной кислоты Льюиса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$. Комплексы Ni(0), например $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$ или $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, при этом приобретали высокую активность в полимеризации, тогда как комплексы Ni(II) оставались неактивными. В последующей работе тех же авторов [51] $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$ добавляли к системам, содержащим октаноаты Ni или Co, TiCl_4 или CrTiCl_3 и МАО. Такая добавка к соли Ni приводила к возрастанию активности катализатора полимеризации НБ с 20.8 до 133 кг ПНБ/моль Ni ч. Замена $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$ на BPh_3 , BEt_3 или

сильный электроноакцептор $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ не давала подобного эффекта.

Эффективный катализатор полимеризации НБ получен [52] при добавке $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$ к биядерному комплексу *бис*(η^3 -металлил)-*бис*-{ μ -[(2-дифениламино)бензоато-О:O']}диникель. При этом получался комплекс



активность которого в диапазоне 20–70°C достигла 3.8×10^3 кг ПНБ/моль Ni ч. Полимер имел значения $M_w > 6 \times 10^5$ при $M_w/M_n \sim 2$.

Эффективный катализатор полимеризации НБ, состоящий из комплекса $\text{Ni}(2,2,6,6\text{-тетраметил-3,5-гептандионат})_2$ и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, был использован в работе [53]. При полимеризации образовался ПНБ, по данным ЯМР, содержащий в основном триады тг и тг в отличие от полимера, синтезированного в присутствии описанного ранее катионного комплекса $[(\eta^3\text{-кротил})\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})](\text{PF}_6)$ [54] с примерно равным количеством триад тм и тг. Оказалось, что высокой активностью обладает и однокомпонентный катализатор $(\eta^6\text{-толуол})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Для повышения растворимости полимеров авторы [54] проводили сополимеризацию НБ с 5-триэтоксилилбороненом (80 : 20). Такой сополимер ($T_c = 355^\circ\text{C}$) наряду с прозрачностью более 90% и низкой диэлектрической постоянной (2.67) характеризовался отличными механическими свойствами: модулем упругости 1.4 ГПа и относительным удлинением 15%. Интересно отметить, что аналогичный сополимер с близкой ММ, полученный с $[(\eta^3\text{-кротил})\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})](\text{PF}_6)$, имел такие же оптические и диэлектрические свойства, но являлся очень хрупким.

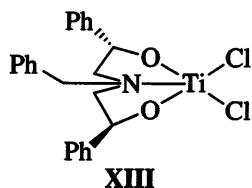
Недавно появилась статья [55], в которой описано применение моноцикlopентадиенильных комплексов Pd и Ni для инициирования аддитивной полимеризации НБ. Наибольшего внимания заслуживает факт, что никелевый комплекс $\text{CpNi}(\text{Cl}) \cdot (\text{PPh}_3)$ в сочетании с Me_3Al и $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ способен вести эффективную сополимеризацию

НБ с метиловым эфиром норборненкарбоновой кислоты. В толуоле при комнатной температуре с высоким выходом были синтезированы сополимеры, содержащие 17–60 мол. % функционального мономера. При этом сополимеры характеризовались высокой ММ (M_n до 2.3×10^5) и узким ММР, а также хорошей растворимостью в обычных растворителях. Прозрачные гибкие пленки сополимеров имели $T_c = 316\text{--}352^\circ\text{C}$. С тем же катализатором успешно проведена сополимеризация НБ с бутилнорборненом и бутиловым эфиром норборненкарбоновой кислоты.

Титановые катализаторы

Первое сообщение о получении полностью насыщенного ПНБ относится к 1960 г. В работе [56] было показано, что при использовании каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--LiAl(C}_7\text{H}_{15}\text{)}_4$ направление полимеризации НБ определяется мольным отношением Al : Ti – при избытке Al наблюдалось образование ненасыщенного (метатезисного) полимера, тогда как при $\text{Al : Ti} < 1$ получался насыщенный полимер с бициклическими звеньями в цепи. Позднее такой полимер синтезирован с катализатором $\text{TiCl}_4\text{--}i\text{-Bu}_3\text{Al}$ также при $\text{Al : Ti} < 1$ [57]. В обеих работах ПНБ подробно не характеризовали.

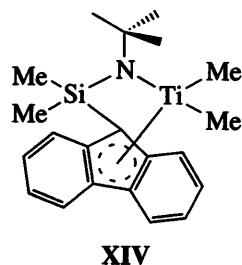
Значительно позднее была предпринята попытка применить для полимеризации НБ титановый комплекс с вынужденной геометрией (CGC) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}-t\text{-Bu})\text{TiCl}_2$, который в сочетании с МАО эффективен в полимеризации этилена [58]. Однако удалось получить лишь следы ПНБ. Низкие выходы ПНБ с тем же катализатором, а также с системой комплекс XIII–МАО получены и в работе [59].



Интересно, что при добавке в системы после начала полимеризации фенилацетилена удалось переключить механизм полимеризации с аддитивного на метатезисный и получить полимер, состоящий из насыщенного и ненасыщенного блоков.

Значительно более эффективными катализаторами аддитивной полимеризации НБ оказались полусандвичевые Ti-катализаторы. Так, производительность наиболее активной системы $\text{CpTi}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3\text{--MAO}$ при 60°C достигала ~ 650 кг ПНБ/моль Ti ч [60, 61]. Полученные полимеры растворимы в циклогексане, характеризовались умеренной ММ ($M_w \sim 3 \times 10^4$) и низкой стереорегулярностью.

Высокоэффективная аддитивная полимеризация НБ описана в работе [62], где в качестве катализатора применена система комплекс XIV–высущенный МАО (отогнан Me_3Al):

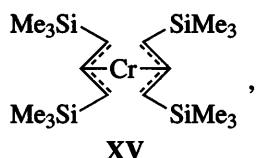


При $20\text{--}40^\circ\text{C}$ процесс протекал по механизму “живых” цепей – наблюдалась линейная зависимость M_n от конверсии НБ, и полученные полимеры имели $M_w/M_n = 1.13$. Позднее те же авторы [63] в качестве сокатализаторов для комплекса XIV использовали модифицированный МАО и $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{--}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$. В последнем случае при 20°C наблюдалась очень высокая активность – до 4.8×10^3 кг ПНБ/моль Ti ч.

Катализаторы на основе других переходных металлов

В ряде опубликованных статей описано применение в качестве катализаторов полимеризации НБ комплексов Cr, а также некоторых металлов VIII группы, помимо Ni и Pd. Так, в работе [64] показано, что полусандвичевые хромовые катализаторы типа $[\text{Cp}'\text{CrMeCl}]_2\text{--MAO}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5$, инденил, флуоренил) вызывали полимеризацию НБ. Полимеры не растворялись в обычных органических растворителях и были частично кристалличны. Каталитическая активность возрасала с увеличением электродонорного характера лиганда Cp' , тогда как стерические особенности лиганда оказывали некоторое влияние на степень кристалличности ПНБ. Полностью нерастворимый насыщенный ПНБ, который невозможно

было охарактеризовано, синтезирован при 20°C в присутствии π -аллильного комплекса Cr(II) формулы

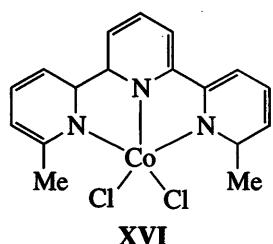


активированного МАО [65]. В отличие от XV комплекс Cr(IV)–Cr(CH₂SiMe₃)₄ в тех же условиях инициировал получение олигомеров НБ (преимущественно тримеров).

Ранние работы по использованию для аддитивной полимеризации НБ комплексов кобальта рассмотрены в обзоре [2]. В работе [46] для той же цели применяли α -диминовые комплексы Ni и пиридин-бис-(иминоевые) комплексы Fe(II), Co(II) и Ni (в комбинации с МАО). Катализаторы на основе Fe и Co проявили значительно более низкую активность в полимеризации по сравнению с производными Ni. Однако комплексы Co(III) с тетраазалигандами умеренно активны в синтезе ПНБ. Авторы отметили, что во всех случаях в полимерах наблюдалось присутствие звеньев, возникающих по механизму метатезиса. Это особенно характерно для полимеров, синтезированных с катализаторами на основе комплексов Co(III) и содержащих более 10% ненасыщенных звеньев.

Ряд комплексов Co(II) с пиридин-бис-(иминовыми) лигандами в сочетании с МАО, а также CoCl₂ + МАО были использованы для полимеризации НБ в работе [66].

Изучена также аддитивная полимеризация НБ с шестью комплексами Co(II), содержащими терпиридиновые лиганды и активированными МАО, из которого в вакууме отогнан Me₃Al [67]. Так, с наиболее активным комплексом



и МАО (Al : Co = 100) при 20°C за 3 ч выход ПНБ с $M_n = 3.2 \times 10^4$ и $M_w/M_n = 1.61$ был практически количественным.

В литературе имеются также упоминания об использовании для получения ПНБ-комплексов Rh типа [η^5 -C₅H₄(CH₂)₂SEt] RhI_2 [68], а также катионных комплексов редкоземельных элементов, образующихся при взаимодействии моноциклических пентадиенилдиалкильных комплексов Y и Sc с [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] [69]. В самое последнее время появилось два сообщения о применении в качестве катализаторов полимеризации НБ хелатных комплексов меди [70, 71].

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА С ЭТИЛЕНОМ

Хотя сополимеризация этилена с НБ и рядом его производных была предметом патентных сообщений еще в 60-х годах, важным толчком в развитии этого, как оказалось, очень перспективного в практическом отношении направления послужила работа Kaminsky [72]. Для получения сополимеров им использованы активированные МАО цирконоценовые комплексы. Впоследствии основательная разработка данного процесса в фирмах "Hoechst AG" и "Mitsui" привела к созданию промышленного производства сополимеров этилена с НБ (TOPAS® и APEL®).

В последующие годы исследования в указанной области успешно развивались в направлении уточнения структуры сополимеров и создания новых катализаторов для их синтеза, причем наряду с цирконоценами появились эффективные катализитические системы на основе комплексов других переходных металлов. Был опубликован также ряд работ по сополимеризации пропилена с НБ и этилена с производными НБ.

Циркониевые катализаторы

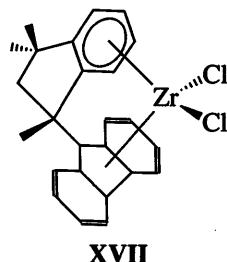
Публикаций по использованию катализаторов цирконоцен–МАО для сополимеризации НБ с этиленом за последние пять–шесть лет появилось сравнительно немного. Данные, опубликованные по 2000 год включительно, начиная от первых сообщений Kaminsky до сведений о свойствах промышленных сополимеров марки TOPAS®, достаточно подробно обсуждены в обзорах [1, 2]. Большая информация о микроструктуре сополимеров НБ с этиленом (и пропиленом), полученных с металлоценовыми комплексами разного строения и различной симметрии, а также о механизме сополи-

лимеризации приведена в недавней обзорной статье Tritto с соавторами [73].

Ряд работ был посвящен изучению кинетики процесса сополимеризации НБ с этиленом. Так, при сополимеризации под влиянием активированных МАО катализаторов *рац*-Et(Ind)₂ZrCl₂, Et(4,7-Me₂Ind)₂ZrCl₂ (смесь *рац*- и *мезо*-форм 90 : 10) и *рац*-CH₂(3-*трет*-BuInd)₂ZrCl₂ [74] установлено образование сополимеров с очень низкими индексами полидисперсности в начальной стадии процесса ($M_w/M_n = 1.16\text{--}1.24$). Это указывало на “квазиживой” характер сополимеризации. По мере протекания процесса ММР постепенно расширялось, а ММ сополимера возрастила. Активность катализатора с незамещенными инденильными лигандами (1300 кг сополимера/моль Zr ч) существенно превышала активность других катализаторов. В ходе сополимеризации состав сополимера мало менялся, но введение объемных *трет*-бутильных групп в инденильные лиганды вызывало резкое падение доли НБ в сополимере (с 59 до 0.5 мол. %).

Кинетика сополимеризации НБ с этиленом при 70°C в присутствии катализатора *рац*-Et(Ind)₂ZrCl₂-МАО детально изучена в работе [75]. Показано, что этот катализатор не инициирует гомополимеризацию НБ, но его активность в отношении вхождения в цепь полимера резко возрастает в присутствии этилена. Определены константы сополимеризации: $r_{\text{НБ}} = 0.024$ и $r_{\text{Э}} = 1.47$. Процесс в широком диапазоне условий сополимеризации описывался кинетической моделью Маркова второго порядка (аналогичная модель выведена в работе [76] из данных анализа микроструктуры сополимеров на уровне тетрад). Кинетика сополимеризации НБ с этиленом под влиянием циркоценового катализатора изучена экспериментальным и расчетным методами также в работе [77].

В работе Kaminsky [78] описана сополимеризация НБ с этиленом в присутствии термостабильных циркоценовых комплексов с пенталеновыми мостиками типа



При добавке МАО такие комплексы проявляли достаточно высокую активность и позволяли синтезировать сополимеры, содержащие до 40 мол. % НБ. Необычно, что ММ сополимера, получаемого в присутствии комплекса XVII, не только не снижалась с увеличением исходного содержания НБ, но даже несколько возрасала. Микроструктура сополимеров в значительной степени зависела от структуры цирконоциена. В работе [79] показано, что сополимеры, образующиеся с каталитической системой Me₂C[(3-*i*-PrCp)(Ind)]ZrCl₂-МАО, содержали максимум два звена НБ подряд. Даже при большом избытке НБ сополимер содержал ≤55 мол. % НБ ($T_c \leq 155^\circ\text{C}$), причем более длинные блоки НБ отсутствовали. В отличие от этого катализатор на основе *рац*-Me₂C[Ind]₂ZrCl₂ позволял повысить содержание НБ в сополимере до 63 мол. % ($T_c \leq 210^\circ\text{C}$). Он также вызывал появление в сополимере блоков из трех звеньев НБ, количество которых возрасдало с повышением температуры процесса и исходной концентрации НБ. Отмечалось, что с ростом тенденции к формированию блоков НБ-НБ-НБ увеличивалось и количество стереоспецифичных *мезо*-*мезо*-последовательностей в этих блоках.

Как видно из результатов работы [80], серьезное влияние на активность оказывает природа углеводородной группы, связанной с Zr. Здесь были испытаны катализаторы на основе *анса*-циркоценов H₂C[2,5-Me₂Cp]₂ZrR₂ (R = Me, Ph, CH₂Ph, CH₂SiMe₃), из которых при действии [Me₂PhHN]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, [Ph₃C]⁺B(C₆F₅)₄⁻ или B(C₆F₅)₃ образовывались цвиттер-ионы C₅-симметрии. Наибольшую активность (2.6×10^4 кг сополимера/моль Zr ч) проявила система H₂C[2,5-Me₂Cp]₂Zr(CH₂Ph)₂-[Me₂PhHN]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻.

Непосредственная сополимеризация этилена с производными НБ, содержащими полярные группы, под влиянием циркоценовых катализато-

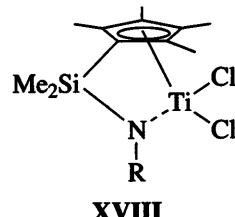
ров невозможна из-за дезактивирующего действия незащищенных полярных групп. В работе [81] описана тройная сополимеризация этилена, НБ и его функциональных производных – норборненилметанола и норборненкарбоновой кислоты, предварительно обработанных *i*-Bu₃Al. Процесс проводили с катализатором Me₂C[(Cp)(Ind)]ZrCl₂–MAO. По данным ЯМР ¹³C, тройные сополимеры с защищенным норборненилметанолом содержали 10–37 мол. % звеньев НБ и 3.5–12 мол. % функциональных звеньев и имели $M_w = (1.0–3.6) \times 10^4$. Менее активная сополимеризация с участием защищенной норборненкарбоновой кислоты приводила к сополимерам с 3.7–5.4 мол. % функциональных звеньев и с более низкой ММ. Введение в Cp-группу катализатора объемных *i*-Pr- или *t*-Bu-групп приводило не только к повышению общей активности, но и к уменьшению доли функциональных звеньев в сополимерах [82]. В работе [81] в качестве защитных групп для сополимеризации этилена с норборненилметанолом и тройной сополимеризации были использованы также алкилкремниевые защитные группы. Показано, что мономер триметилсиликоксиметилнорборнен вызывал быструю дезактивацию металлоценового катализатора. Применение более объемных защитных групп SiEt₃ и SiMe₂*t*-Bu позволило получить сополимеры, содержащие до 10 мол. % функциональных звеньев. Влияние природы заместителей при кремнии в триметилсиликоксиметилнорборнене на активность катализатора и вхождение функционального мономера в цепь сополимера было детально изучено позднее [83]. Наиболее высокая активность и наибольшее вхождение производного НБ в сополимер (до ~13 мол. %) наблюдались в случае защитных групп Si(CMe₂CHMe₂)₃ и Si(*i*-Pr)₃ при использовании металлоцена Me₂C[(Cp-*i*-Pr)(Ind)]ZrCl₂.

Титановые катализаторы

Обычно считается, что впервые хорошо охарактеризованные сополимеры НБ с этиленом с большим содержанием звеньев бициклического олефина были получены с цирконоценовыми катализаторами Kaminsky (первая публикация [84] относится к 1989 г.). Однако значительно раньше появился патент [85], в котором описан синтез чередующихся сополимеров НБ с этиленом под

влиянием Ti-катализаторов циглеровского типа, например TiCl₄–Et₂AlCl. О свойствах таких сополимеров сообщалось в ряде статей [86, 87]. Как ни странно, в более поздних публикациях по этой теме о работах немецких авторов нигде не упоминалось.

Большинство исследований по синтезу сополимеров НБ с этиленом с титановыми катализаторами связано с применением так называемых комплексов с вынужденной геометрией (CGC). Впервые они были использованы в работах [88, 89]. Сополимеризацию в присутствии комплексов [(Me₄Cp)(NR)]TiCl₂

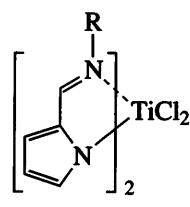


(R – *t*-Bu или CH(Me)(1-нафтил), активированных MAO, проводили при 70°C, концентрации НБ в толуоле ~7 моль/л и давлении этилена 4–60 атм. Сополимеры содержали менее 50 мол. % звеньев НБ, причем в их цепи практически отсутствовали блоки звеньев НБ [89]. О получении аморфных сополимеров этилен–НБ в присутствии CGC-комплекса [Me₂Si(Cp)(NR)]TiMe₂ (R – циклододецил) упоминалось в том же году и в работе [90]. Активированный MAO комплекс XVIII практически не вызывал полимеризацию НБ, но показывал очень высокую активность в сополимеризации его с этиленом (до 2×10^4 кг сополимера/моль Ti ч) [58]. Несколько менее активны были комплексы, содержащие вместо Me₄Cp группы 2,4-Me₂Cp, 3-*t*-BuCp или Ind. Однако во всех случаях наблюдалось образование чередующихся сополимеров этилена с НБ. Сравнение микроструктур сополимеров, полученных с различными цирконоценами и с XVIII, показало, что для последних характерна более высокая тенденция к чередованию звеньев [73]. По данным ДСК, значения T_c чередующихся сополимеров, образующихся в присутствии комплекса XVIII (R = *t*-Bu), возрастили с увеличением M_w до 6×10^4 , достигая 118°C (по данным динамического механического термического анализа значения T_c были выше на ~25°C), и далее не менялись [91]. Тот же комплекс в сочетании с MAO был довольно подробно изучен как

катализатор сополимеризации НБ с этиленом в работе [92]. При температуре до 50°C процесс имел характер “квазиживой” полимеризации и давал сополимер с $M_n = 105$ и $M_w/M_n = 1.3$. По данным ГПХ и реологии, сополимер содержал равномерно распределенные в цепи длинноцепные разветвления, количество которых снижалось с повышением исходной концентрации НБ. Их присутствие заметно не влияло на T_c сополимера. В работе [93] изучена сополимеризация в присутствии близкого по составу катализатора на основе $[Me_2Si(3-t\text{-BuCp})(N-t\text{-Bu})]TiCl_2$. При 90°C катализатор показал очень высокую начальную активность (до 3×10^4 кг сополимера/моль Ti ч), но через 5 мин он дезактивировался. При 30–60°C дезактивации не наблюдалась. В отличие от других CGC-катализаторов, дающих атактические сополимеры этилена с НБ, этот катализатор вызывал образование чередующегося сополимера преимущественно изотактической структуры. Оценены константы сополимеризации этилена и НБ ($r_E \sim 15$ и $r_{NB} = 0$).

Ранее упоминалось, что катализатор на основе CGC-комплекса XIV [62] и высущенного МАО очень эффективен для “живой” гомополимеризации НБ. Неожиданно оказалось, что такая система способна вести и сополимеризацию этилена с НБ [94]. При 0°C и высокой концентрации НБ наблюдался линейный рост ММ сополимера с конверсией при сохранявшемся узком ММР. Был получен статистический сополимер, содержащий 53 мол. % НБ и имеющий $T_c > 150^\circ\text{C}$. В другой работе тех же авторов [95] проведено сравнение катализаторов сополимеризации на основе комплексов $[Me_2Si(Flu)(N-t\text{-Bu})]TiMe_2$ и $[Me_2Si(Me_4Cp)(N-t\text{-Bu})]TiMe_2$. Первый проявил значительно более высокую активность, причем она возрастила с увеличением исходного соотношения НБ : этилен, тогда как со вторым наблюдалась обратная картина. При одном и том же соотношении (НБ : этилен = 8) получены сополимеры, содержащие 50 и 38 мол. % звеньев НБ соответственно. Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров резко отличались – в спектре синтезированного с флуоренильным комплексом отмечено присутствие диад и триад звеньев НБ, тогда как в спектре другого сополимера видны только чередующиеся и изолированные звенья НБ.

Для сополимеризации этилена с НБ были предложены и титановые катализаторы другой природы. В работе [96] процесс проводили в присутствии бис-(пирролидиминовых) комплексов Ti формулы



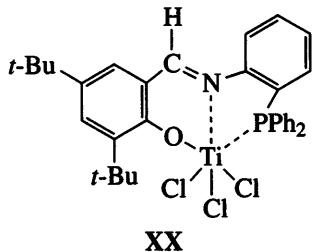
XIX

(R – фенил или циклогексил (Cy), также активированных МАО. При 25°C и атмосферном давлении они проявили высокую активность в сополимеризации, особенно комплекс с R = Cy (2730 кг сополимера/моль Ti ч). Полученные аморфные сополимеры содержали чередующиеся звенья сомономеров и имели высокие ММ и $T_c = 120\text{--}130^\circ\text{C}$. Линейная зависимость M_n сополимеров от времени полимеризации, как и величина индекса полидисперсности, указывали на “живой” характер сополимеризации. Очень существенно, что эти комплексы совсем не инициировали гомополимеризацию НБ, но в определенных условиях вели “живую” полимеризацию этилена.

Более подробно применение катализаторов на основе комплексов типа XIX, включая комплексы с R = 4-*трет*-бутилциклогексил и циклооктил, описано в работе [97]. Позднее появился краткий обзор исследований по применению таких катализаторов в полимеризации этилена и сополимеризации его с α -олефинами и НБ [98]. Отмечено, что бис-(пирролидиминовые) комплексы позволили вводить в сополимеры большее количество звеньев НБ (близкое к 50 мол. %), чем стандартный титановый CGC-комплекс XVIII. Сополимеры с НБ имели очень высокие ММ ($M_n > 5 \times 10^5$) при узком ММР ($M_w/M_n < 1.2$). Оказалось возможным синтезировать блок-сополимеры кристаллического ПЭ и аморфного сополимера этилена с НБ, а также полимерный материал, состоящий из двух блоков сополимеров этилен–НБ, отличающихся по содержанию звеньев НБ. В работе [98] рассмотрен механизм сополимеризации. Авторы полагают, что “живущий” характер процесса сополимеризации связан с большим сродством катализатора к НБ и большой способностью внедрять его молекулы. Важную роль иг-

рает также стабилизация растущей молекулы сополимера с последним этиленовым звеном по отношению к передаче цепи.

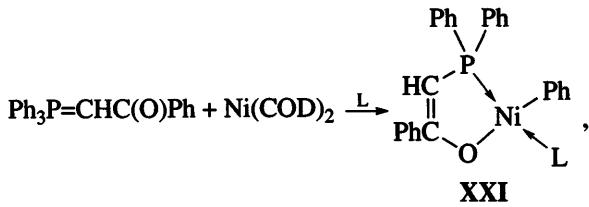
Довольно высокую активность при 50°C в сополимеризации этилена с НБ показали триденатный N⁺O⁻P комплекс TiCl₃ типа



или его аналог с гидрированной связью C=N, активированные модифицированным МАО [99]. Получены высокомолекулярные сополимеры (M_w до 2×10^6), содержащие до 35 мол. % звеньев НБ. Сообщается также об использовании для получения сополимеров комплексов TiCl₂ с двумя арилзамещенными β -енаминоакетонатными лигандами [(Ar)NC(CF₃)CHC(R)O] [100]. Сополимеризацию этилена с НБ проводили в присутствии модифицированного МАО; процесс с использованием комплекса с Ar = *n*-MeC₆H₄ и R = Ph показал характеристики "квазиживой" полимеризации, приводящей к сополимерам с узким ММР.

Никелевые и палладиевые катализаторы

Получение сополимеров этилена с НБ под влиянием комплексов Ni впервые описано в патенте [101]. Сополимеризацию проводили в присутствии однокомпонентных катализаторов – комплексов Ni

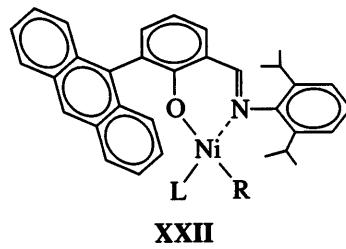


образующихся при взаимодействии ряда β -кетоилидов фосфора с комплексом (η^4 -C₈H₁₂)₂Ni(0), в присутствии вспомогательного, слабо связанного с Ni лиганда L (пиридина или НБ). Комплекс XXI, где L = Py, не инициировал полимеризацию НБ, но в его присутствии (мольное отношение НБ : Ni = 300) и при давлении этилена 3–20 atm в среде то-

луола или хлорбензола протекала сополимеризация НБ и этилена [102, 103]. Процесс проводили при комнатной температуре в отсутствие сокатализаторов. Сополимеры, образующиеся при низком давлении этилена, содержали 40–50 мол. % звеньев НБ. Они аморфны и имели T_c в диапазоне 125–150°C. При высоком давлении этилена (20 atm) получены сополимеры, обогащенные звеньями этилена с T_c = 75°C [102]. Они растворимы в толуоле и хлороформе и характеризовались невысокими MM (M_w обычно не более 2×10^4) с унимодальным ММР. Катализатор можно приготовить и без пиридина, проводя *in situ* взаимодействие илида фосфора с комплексом Ni(0) в присутствии НБ. Вместо пиридина роль слабо связанного лиганда в таком комплексе выполнял сам НБ. Катализатор инициировал, хотя и несколько более медленно, сополимеризацию НБ с этиленом и при высоких отношениях НБ : Ni (до 6000). Полученные сополимеры характеризовались более высокими MM ($M_w \sim 10^5$).

Недавно опубликованная работа [104] является развитием исследований, проведенных нами совместно с фирмой "BFGoodrich" в 1995–1998 гг. В ней приведены результаты изучения сополимеризации НБ с этиленом под влиянием фосфорилидных комплексов Ni нескольких типов, а также проведена сополимеризация этилена с 5-бутилнорборненом, карбоэтокси- и ацетоксинорборненами и получены сополимеры, содержащие до 20 мол. % звеньев сомономера. Показано, что при использовании НБ с функциональными группами снижаются общая активность системы, доля введенного сомономера и MM сополимера.

В работах Grubbs с соавторами [105, 106] показана возможность сополимеризации этилена с рядом функциональных производных НБ под влиянием салицилальдиминатного комплекса Ni формулы



(R = Ph, Me; L = PPh₃, MeCN). Получены относительно высокомолекулярные сополимеры с содержанием звеньев 5-норборненола 22 мас. % и

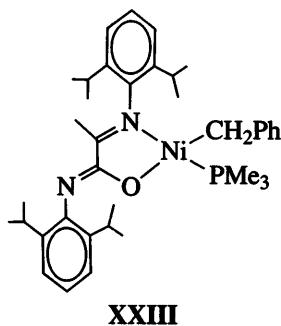
звеньев метилового эфира 5-норборненкарбоновой кислоты 12 мас. % [105]. Можно было ожидать, что удаление функциональной группы от двойной связи НБ позволит обеспечить лучшее вхождение производного НБ в цепь сополимера. В работе [106] осуществлена сополимеризация этилена с *трет*-бутиловым эфиrom трицикличо[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен-3-карбоновой кислоты:



Это соединение синтезировано по реакции квадрициклоана с *трет*-бутилакрилатом и имело экзоцикlobутановую структуру. При сополимеризации с катализатором XXII получен аморфный сополимер с $M_w = 3 \times 10^4$, содержащий 31 мол. % звеньев трициклической структуры.

В недавней работе [107] было установлено, что биядерные комплексы Ni с салицилальдиминатными группами, связанными между собой в *пара*-положении анильных колец через мостиковые группы CH_2 -, *o*- C_6H_4 и *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2$, обладают более высокой активностью в сополимеризации этилена с полярными производными норборнена метиловым эфиrom норборненкарбоновой кислоты или норборненилметилацетатом и обеспечивают большее их вхождение в сополимер, чем соответствующие моноядерные комплексы. При сополимеризации этилена с норборненилметилацетатом удалось получить сополимеры, содержащие до 42 мол. % звеньев последнего.

Для введения функциональных групп в цепь ПЭ использовали сополимеризацию этилена с норборненилметилацетатом под влиянием комплекса Ni



XXIII

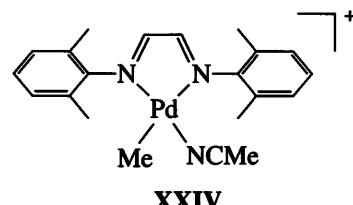
в присутствии скавенджера – $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$, роль которого заключалась в связывании PMe_3 [108]. Синтезированные сополимеры характеризова-

лись узким ММР ($M_w/M_n = 1.2$ –1.4). Были синтезированы также сополимеры этилена с 5-норборненолом.

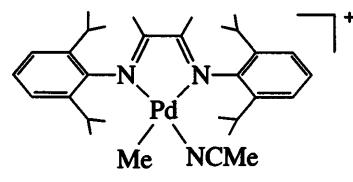
Тот же катализатор использован для подробного изучения сополимеризации этилена с норборненилметилацетатом [109]. Образуемый блок-сополимер имел “tapered” строение; его цепь в первой половине обогащена звеньями этилена, в во второй – производного норборнена. Степень кристалличности сополимера и динамический модуль упругости зависели от длины цепи.

Интересно отметить, что нейтральные хелатные комплексы Ni общего формулы $(\text{X}^{\text{A}}\text{O})\text{NiR(L)}$, где X = P или N, оказалось возможным использовать для водной сополимеризации НБ с этиленом [110]. Получены высокомолекулярные аморфные сополимеры.

В литературе есть указания на возможность синтеза сополимеров этилена с НБ с катализаторами на основе Pd. В патенте [111] для этой цели использованы катионные системы, образующиеся при взаимодействии хелатных дифосфиновых или α -дииминовых комплексов Pd с AgSbF_6 или комбинацией $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с Et_3Al . В зависимости от природы катализатора сополимеры могли характеризоваться как статистическим, так и чередующимся распределением звеньев сомономеров. В работе [112] исследована сополимеризация этилена с НБ под влиянием 16 комплексов Pd с α -дииминовыми лигандами различного строения, активированных фторборанами. Более подробно изучено поведение двух катионных комплексов



XXIV

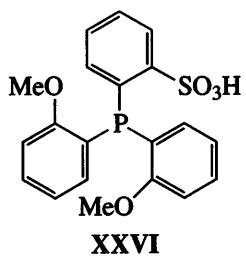


XXV

содержащих противоионы $\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ [113]. Комплекс XXIV позволил вводить в сравнительно невысокомолекулярный сополимер до

62 мол. % звеньев НБ, тогда как с комплексом XXV можно было получать сополимер с $M \leq 5 \times 10^5$ и содержанием НБ < 40 мол. %.

Недавно была опубликована интересная работа [114], где в качестве катализатора сополимеризации НБ с этиленом использован комплекс, образующийся при взаимодействии соединения нульвалентного палладия $Pd_2(dbu)_3$ (dbu – дифенилдиизопропилен) с фосфином формулы



Показано, что такой катализатор в принятых условиях не вызывает гомополимеризацию НБ. Сополимеризацию проводили при 100°C и давлении этилена 21 атм как в толуольном растворе, так и в водной эмульсии (вода, дихлорметан, додецилсульфат Na, энергичное перемешивание). Неожиданно оказалось, что процесс в растворе протекал существенно медленнее и с меньшей конверсией НБ, чем в эмульсии. Состав эмульсионных сополимеров не однороден – они содержали обогащенную НБ фракцию, растворимую в $CHCl_3$ при ~20°C, и фракцию, обогащенную этиленом. С этим связан сложный характер термограмм ДСК сополимеров. По данным ЯМР ^{13}C сополимеры содержали как *рац*-, так и *мезо*-последовательности НБ–этилен–НБ (обычно $m : r \sim 2$).

Катализаторы на основе других переходных металлов

Описана также сополимеризация этилена с НБ в присутствии соединений других металлов. Впервые для этой цели в работе [88] был использован хромовый катализатор – полусандвичевый комплекс $C_2H_4[Me_4CrNMe_2]Cr(\eta^1,\eta^1-C_4H_8)$, активированный МАО. Сополимер содержал 29 мол. % НБ и имел ММ, равную 3.5×10^5 . Есть упоминания о получении как статистических, так и блочных сополимеров под влиянием систем $[RCrMeCl]_2$ –МАО ($R-C_5Me_5$ или флуоренил) [115]. Комплекс $(\eta^3-C_3H_5)_4Cr$ в сочетании с МАО

проявил неплохую активность при синтезе сополимеров, содержащих 8–60 мол. % НБ [65]. Удивительно, что активность существенно возрастала с увеличением начальной концентрации НБ и была на порядок выше, чем при гомополимеризации этилена. При высоком уровне вхождения НБ сополимеры имели широкое ММР.

Чередующиеся сополимеры этилена и НБ были получены при 0–70°C с катализатором $[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(TGF)_2]$ – фторбораты [116]. В определенных условиях с сокатализатором $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ активность достигала 2.5×10^4 кг сополимера/моль Sc ч атм. При использовании недостаточного количества НБ образуются блок-сополимеры типа чередующийся сополимер–ПЭ.

В работе [117] сополимеризацию этилена с НБ проводили в присутствии комплексов четырехвалентного ванадия – $VCl_2(N-2,6-Me_2C_6H_3)(OAr)$ [$Ar = 2,6-R_2C_6H_3$; $R = Me, i-Pr, Ph$], активированных МАО или Et_2AlCl . При использовании V комплекса ($R = Me$) в комбинации с Et_2AlCl получены сополимеры с $M_n > 2 \times 10^6$ и $M_w/M_n = 1.3–1.5$, при этом значения M_n зависели не от содержания НБ, а от отношения Al : V. Обратная картина наблюдалась с системой с МАО, обеспечивающей лучшее вхождение НБ (до 45 мол. %) в цепь сополимера. Ряд амино-*бис*-(фенолятных) комплексов двух- и пятивалентного ванадия в комбинации с $EtAlCl_2$ был также использован для проведения сополимеризации этилена с НБ [118]. Сополимеры содержали до 29 мол. % звеньев НБ. Здесь интересно отметить, что комплекс V(V) ($2,6-Me_2C_6H_3N=)V(=CHSiMe_3)(N=C-t-Bu_2)(PM_2)$ инициировал только метатезисную полимеризацию НБ [119].

Сополимеризация норборнена с пропиленом и другими олефинами

Впервые о сополимеризации пропилена и НБ было сообщено в работе [120]. Сополимеризацию проводили при 60°C в толуоле под влиянием изоспецифической системы *рац*- $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ –МАО. С увеличением доли НБ в исходной смеси наблюдали резкое падение активности катализатора. Были получены аморфные сополимеры с невысокой ММ ($M_w = (5–13) \times 10^3$ при $M_w/M_n = 1.7–3.2$), содержащие от 10.9 до 98 мол. % звеньев НБ.

Определены константы сополимеризации пропилена и НБ: $r_{\text{П}} = 0.82$; $r_{\text{НБ}} = 1.1$; $r_{\text{П}} \times r_{\text{НБ}} = 0.9$, указывающие на статистический характер сополимеров. С повышением содержания НБ с 10.9 до 98 мол. % T_c сополимеров возрастала с 22.4 до 255.4°C.

Позднее в серии работ Tritto с соавторами (см. обзор [73] и ссылки в нем) описаны сополимеры НБ с пропиленом, синтезированные при 30°C с *анса*-циркоценами C_2 -симметрии – $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ и C_5 -симметрии $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, активированными МАО. Эти катализаторы, проявляющие высокую активность в сополимеризации НБ с этиленом, малоактивны при сополимеризации с пропиленом и приводили к образованию сополимеров с более низкой ММ и соответственно с более низкой T_c . Однако при низких отношениях НБ : олефин можно было получать сополимеры НБ–пропилен, в большей степени обогащенные НБ, чем синтезированные в тех же условиях сополимеры с этиленом. В работах Tritto сделано довольно детальное отнесение сигналов, наблюдавшихся в спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров НБ–пропилен. Интерпретация спектров сополимеров сама по себе является весьма сложной задачей, но определение состава сополимеров осложняется еще несовпадением данных, получаемых по сигналам НБ и метильным сигналам пропилена. Это связано с появлением в сополимерах 1,3-звеньев пропилена. Отмечалось, что циркоцен C_5 -симметрии допускает меньшее вхождение НБ в сополимер, чем катализаторы C_2 -симметрии.

Существенно более высокую активность в сополимеризации НБ с пропиленом, чем указанные выше катализаторы, проявил титановый CGC-комплекс XIV, который, как ранее было показано, ведет “живую” полимеризацию как пропилена, так и НБ. Для сополимеризации комплекс XIV использовали в сочетании с высушенным или модифицированным МАО или с $\text{CPh}_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]-(n-\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$ [121]. В последнем случае активность катализатора при 20°C и атмосферном давлении достигала 3000 кг сополимера/моль Ti ч, но сополимер имел низкую ММ, широкое ММР и невысокое содержание звеньев НБ. Несколько менее активная система XVI–МАО с удаленным Me_3Al позволила получить сополимеры, содержащие до 71 мол. % звеньев НБ и имеющие M_n до 1.6×10^5 и

узкое ММР ($M_w/M_n = 1.1$ –1.2). Авторы отмечали, что T_c сополимеров пропилен–НБ линейно зависит от их состава, возрастая от 53°C для 17 мол. % НБ до 249°C для 71 мол. % НБ. Судя по данным ЯМР ^{13}C , распределение звеньев в сополимере имеет случайный характер.

Близкий по структуре к комплексу XIV комплекс с двумя *трет*-бутильными группами в 3 и 6 положениях флуоренильного кольца после активирования высушенным МАО способен вести “живую” сополимеризацию НБ с пропиленом. Он был использован для приготовления блок-сополимеров, состоящих из блока кристаллического синдиотактического ПП ($T_{\text{пп}} = 135^\circ\text{C}$) и блока аморфного статистического сополимера НБ с пропиленом ($T_c = 93$ – 331°C) [122].

В работе [123] описано получение сополимеров НБ с рядом α -олефинов (этиленом, пропиленом, гексеном-1, октеном-1) при 70°C в толуоле в присутствии катализатора $[\text{H}_2\text{C}(2,5-\text{Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ –МАО ($\text{Al} : \text{Zr} = 2000$). Активность катализатора снижалась при переходе от этилена как сомономера к октену-1, однако даже в последнем случае она достигала 1000 кг сополимера/моль Zr ч. Сополимеры с высшими олефинами содержали 65–90 мол. % звеньев НБ, имели невысокие ММ ($M_w = (5$ – $17) \times 10^3$) и T_c в пределах 58–220°C.

Следует также отметить работу [124], в которой изучена сополимеризация пропилена с фенилнорборненом (смесью конформеров) в толуоле при 40°C под влиянием нескольких C_2 - и C_5 -симметричных циркоценов (*рац*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ и других), а также одного гафноцена, активированных МАО. Катализатор на основе *рац*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ показал наиболее высокую активность (более 4000 кг сополимера/моль Zr ч) и наибольшее вхождение фенилнорборнена в цепь (более 40 мол. %), но ММ сополимера были невелики ($M_w \sim 2 \times 10^4$). С катализатором на основе гафноцена *рац*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ образовывался частично кристаллический сополимер с ~15 мол. % фенилнорборнена, имеющий $M_w \sim 10^5$ и $T_{\text{пп}} = 105^\circ\text{C}$.

В ряде работ сообщалось о проведении сополимеризации НБ со стиролом. Катализатор $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ –МАО позволил получить относительно низкомолекулярные сополимеры, которые

при невысоком содержании стирола характеризовались присутствием изолированных звеньев или очень коротких блоков последнего [24]. При сополимеризации НБ оказался значительно более активным, чем стирол ($r_{\text{НБ}} = 17.8$ и $r_{\text{С}} = 0.16$).

Сополимеры НБ с 0.6–46.5 мол. % стирола были получены при 80°C под влиянием биядерных диминовых комплексов Ni, активированных МАО [40]. Как и в работе [24], добавление небольших количеств стирола к НБ приводило к резкому снижению активности катализатора. Одновременно с ростом концентрации стирола уменьшалась и ММ полимера, хотя отношение M_w/M_n оставалось близким к двум. Это указывало на протекание процесса сополимеризации на центрах одного типа и на образование “истинных” сополимеров. Определенные константы сополимеризации очень близки к найденным в работе [24]. Значения T_c сополимеров понижались с 391°C (ориентировочное значение для ПНБ) до ~150°C.

Большое различие в константах сополимеризации НБ и стирола установлено и при использовании катализатора ($\text{ArN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NAr}$) NiBr ($\text{Ar} = 2,6$ -диметилфенил)–МАО [125] и под влиянием комплексов Cu с β -кетоаминовыми лигандами на основе пиразолоновых производных [71]. Активность этих систем в статистической сополимеризации невелика.

Комплексы Ni с N- или O-донорными лигандами (например, Ni-трополоноид или Ni-гексафтор-2,4-пентандионат) в сочетании с модифицированным МАО использованы в работе [126] для инициирования статистической сополимеризации НБ со стиролом (попытки провести сополимеризацию НБ с MMA или ϵ -капролактоном не дали результата). Интересно отметить, что оба указанных катализатора вызывали также полимеризацию бутадиена и образование статистических и блок-сополимеров бутадиена с НБ [127].

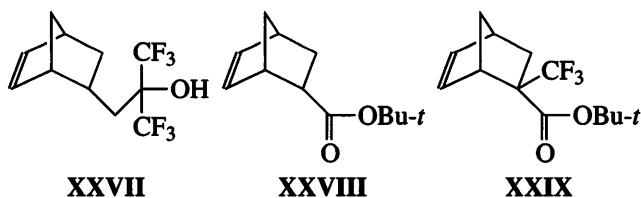
В ряде работ осуществлены не слишком удачные попытки проведения сополимеризации НБ с акрилатами. Так, в работе [26] с использованием катализатора $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ –МАО с очень низким выходом (<4%) получены сополимеры НБ с трет-бутилметакрилатом (ТБМА), содержащие небольшое количество звеньев НБ. Определенные константы сополимеризации $r_{\text{ТБМА}} = 4.14$ и $r_{\text{НБ}} = 0.097$, по мнению авторов, указывают на ко-

ординационный характер процесса. В недавней работе [128] сополимеризацию НБ с метилакрилатом проводили под влиянием β -кетоиминатных комплексов $\text{Pd}[\text{MeC(O)CHC(NAr)Me}] \text{Pd}(\text{Me})(\text{PPh}_3)$ ($\text{Ar} =$ нафтил, флуоренил), активированных МАО. Полученные продукты экстрагировали последовательно ацетоном и хлороформом. Растворимые продукты содержали сополимеры, сильно обогащенные (53–90 мол.%) звеньями акрилата, ММ которых резко понижалась в присутствии звеньев НБ.

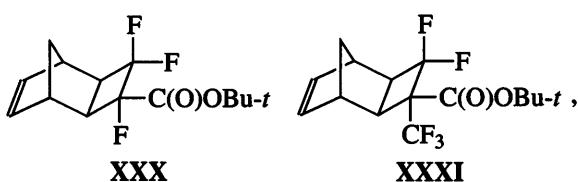
В патенте [129] сополимеризацию НБ с метилакрилатом проводили при 50°C под влиянием ряда Ni- и Pd-катализаторов, например $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{PF}_6$ или $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$. Полученные с невысоким выходом сополимеры содержали от 15 до 85 мол. % звеньев НБ. Более эффективно протекала водно-сусpenзионная сополимеризация в присутствии $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3\text{-Li}[(\text{B}_6\text{F}_5)_3]_4$, приводящая к сополимеру с мольным содержанием звеньев НБ 54%.

В последние четыре-пять лет большое внимание проявлялось к полимерам и особенно к сополимерам НБ с фторсодержащими заместителями. Этот интерес обусловлен возможностью их использования в качестве полимерного матричного материала для фотрезистов, применяемых в микролитографии. Было показано, что такие материалы обладают достаточно высокой прозрачностью в области вакуумного ультрафиолета, что позволяет использовать лазеры с длиной волны 157 нм, обеспечивающие более высокое разрешение в микролитографии. Поскольку материал фотрезиста обязательно должен содержать карбоксильную группу, в большинстве работ проводилась сополимеризация фторсодержащего НБ с сомономером, имеющим сложноэфирный заместитель с легко снимаемой трет-бутильной группой. В настоящем обзоре мы рассмотрим только некоторые примеры получения сополимеров со звеньями фторсодержащих норборненов.

В работе [130] с использованием катализатора $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdSbF}_6$ были получены сополимеры XXVII и XXVIII

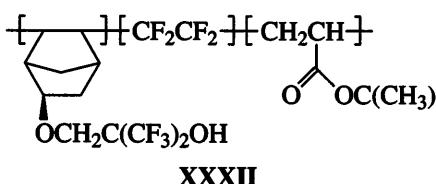


с $M_w = (3.5 \sim 40.0) \times 10^3$, регулируемой концентрацией катализатора. Попытка заменить XXVIII на более прозрачный аналог XXIX не удалась, так как последний не вступает в аддитивную полимеризацию из-за пониженной электронной плотности на связи C=C вследствие близкого соседства сильно электронооттягивающей группы CF₃. Чтобы избежать такого соседства, были получены производные трициклоонена, в которых фторзаместители удалены от связи C=C. Синтез осуществляли по реакции квадрициклана (тетрацикло[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]гептана) с соответствующим фторированным олефином (более подробно такие синтезы описаны в работе [131]). Мономеры



имеющие экзо-конфигурацию циклобутанового кольца, легко вступали в аддитивную полимеризацию, и полученные из них гомополимеры имели значительно более высокую прозрачность при 157 нм, чем сополимер с XXVIII. Достаточный детальный обзор, посвященный применению норборненовых и трициклооненовых производных в изготовлении фотрезистов, можно найти в работах [132, 133].

Другое направление использования производных НБ как материалов для фотрезистов заключается в проведении их сополимеризации с тетрафторэтиленом и *трем-бутилакрилатом* (последний используют как потенциальный источник карбоксильных групп). В работе [134] описано получение полимера формулы



Процесс осуществляли свободнорадикальной сополимеризацией в растворе с инициатором пероксидкарбонатом в среде фторированного растворителя. Звенья производного НБ и тетрафторэтилена имели тенденцию к чередованию. Молекулярная масса такого сополимера ~10000, $T_c = 140 \sim 150^\circ\text{C}$, он характеризовался довольно низким поглощением при 157 нм. Замена НБ сомономера на производное трициклоонена приводила к повышению прозрачности сополимера.

В заключение хотелось бы отметить, что исследования в области катализитической аддитивной полимеризации норборнена и его производных, а также сополимеризации этих мономеров с олефинами продолжают интенсивно развиваться. Можно ожидать, что в дальнейшем это приведет к созданию новых полимерных материалов, обладающих ценными в практическом отношении свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1525.
2. Janiak C., Lassahn P.G. // J. Mol. Catal., Chem. 2001. V. 166. № 2. P. 193.
3. Goodall B.L. // Late Transition Metal Polymerization Catalysis / Ed. by Rieger B., Baugh L.S., Kasker S., Striegler S. Weinheim: Wiley, 2003. P. 101.
4. Lassahn P.G., Lozan V., Janiak C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2003. № 5. P. 927.
5. Hennis A.D., Polley J.D., Long G.S., Sen A., Yandulov D., Lipian J., Benedict G.M., Rhodes L.F., Huffman J. // Organometallics. 2001. V. 20. № 13. P. 2802.
6. Lipian J., Mimna R.A., Fordran J.C., Yandulov D., Shick R.A., Goodall B.L., Rhodes L.F. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 8969.
7. Lassahn P.G., Lozan V., Wu B., Weller A.S., Janiak C. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2003. № 23. P. 4437.
8. Liang H., Liu J., Li X., Li Y. // Polyhedron. 2004. V. 23. № 9. P. 1619.
9. Shin D.M., Son S.U., Hong B.K., Chung Y.K., Chun S.-H. // J. Mol. Catal., Chem. 2004. V. 210. № 1. P. 35.
10. Berchtold B., Lozan V., Lassahn P.-G., Janiak C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 21. P. 3604.

11. *Funk J.K., Andes C.E., Sen A.* // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 8. P. 1680.
12. *Heinz B.S., Alt F.P., Heitz W.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1998. V. 19. № 5. P. 251.
13. *Shin B.-G., Jang M.-S., Yoon D.Y., Heitz W.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 2004. V. 25. № 6. P. 728.
14. *Abu-Surrah A.S., Lappalainen K., Kettunen M., Repo T., Leskelae M., Rieger B.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 5. P. 599.
15. *Myagmarsuren G., Lee K.-S., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // *Polymer*. 2004. V. 45. № 10. P. 3227.
16. *Gaylord N.G., Desphande A.B., Mandel B.M., Martan M.* // *J. Macromol. Sci. A*. 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
17. *Myagmarsuren G., Lee K.-S., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // *Polymer*. 2005. V. 46. № 11. P. 3585.
18. *Myagmarsuren G., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // *Appl. Catal., General*. 2005. V. 296. № 1. P. 21.
19. *Myagmarsuren G., Park J.-I., Ihm S.-K.* // *Polymer*. 2006. V. 47. № 26. P. 8474.
20. *Arndt M., Gossman M.* // *Polym. Bull.* 1998. V. 41. № 4. P. 433.
21. Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Григорьев М.Л., Роган Ю.В., Голенко Т.Г., Ямпольский Ю.П., Стараникова Л.Э. // Докл. РАН. 2006. Т. 407. № 4. С. 496.
22. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M.I., Rogan Y.V., Golenko T.G., Lakhtin V.G., Filatova M.P.* // *J. Molec. Catal., Chem.* 2006. V. 257. № 1–2. P. 9.
23. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M.I., Rogan Y.V., Golenko T.G., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Suzuki T.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 20. P. 7022.
24. *Zhao C.-T., Ribeiro M.R., Portela M.F., Pereira S., Nunes T.* // *Eur. Polym. J.* 2001. V. 37. № 1. P. 45.
25. *Zhao C.-T., Ribeiro M.R., de Pinho M.N., Subrahmanyam V.S., Gil C.L., de Lima A.P.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 6. P. 2455.
26. *Huang C.-F., Wang S.-K., Kuo S.-W., Huang W.-J., Chang F.-C.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92. № 3. P. 1824.
27. *Zhao C.-T., Ribeiro M.R., Portela M.F.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2002. V. 185. № 1. P. 81.
28. 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.
29. *Li Y.-R., Li Y.-S., Shi B.-C.* // *Chin. J. Appl. Chem.* 2002. V. 19. № 7. P. 617.
30. *Yang H., Sun W.H., Chang F., Li Y.* // *Appl. Catal., General*. 2003. V. 252. № 2. P. 261.
31. *Hu T., Li Y.-G., Li Y.-S., Hu N.-H.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2006. V. 253. № 1/2. P. 155.
32. *Li X.-F., Li Y.-S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 15. P. 2680.
33. *Sun W.-H., Yang H., Li Z., Li Y.* // *Organometallics*. 2003. V. 22. № 18. P. 3678.
34. *Wang W.-H., Jin G.-X.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2005. V. 8. № 1. P. 109.
35. *Chang F., Zhang D., Xu G., Yang H., Li J., Song H., Sun W.-H.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. № 5. P. 936.
36. *Zhu Y.-Z., Liu J.-Y., Li Y.-S., Tong Y.-J.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. № 7. P. 1295.
37. *Zhang D., Jin G.-X., Weng L.-H., Wang F.* // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 13. P. 3270.
38. *Gao H., Guo W., Bao F., Gui G., Zhang J., Zhu F., Wu Q.* // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 26. P. 6273.
39. *Mi X., Ma Z., Cui N., Wang L., Ke Y., Hu Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. № 14. P. 3273.
40. *Mi X., Ma Z., Wang L., Ke Y., Hu Y.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 5–6. P. 868.
41. *Li Y.-S., Li Y.-R., Li X.-F.* // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 667. № 1–2. P. 185.
42. *Patil A.O., Zushma S., Stibrany R.T., Rucker S.P., Wheeler L.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 13. P. 2095.
43. *Nelkenbaum E., Kapon M., Eisen M.S.* // *Organometallics*. 2005. V. 24. № 11. P. 2645.
44. *Wang L.Y., Li Y.F., Zhu F.M., Wu Q.* // *Eur. Polym. J.* 2006. V. 42. № 2. P. 322.
45. *Wang W.-H., Liu S., Jin G.-X.* // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 25. P. 6002.
46. *Sacchi M.C., Sonzogni M., Losio S., Forlini F., Locatelli P., Tritto I., Licchelli M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 10. P. 2052.
47. *Hou J., Sun W.-H., Zhang D., Chen L., Li W., Zhao D., Song H.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2005. V. 231. № 1–2. P. 221.

48. *Myagmarsuren G., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // *Appl. Catal., General.* 2003. V. 255. № 2. P. 203.
49. *Myagmarsuren G., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // *Appl. Catal., General.* 2004. V. 275. № 1–2. P. 271.
50. *Jang Y., Sung H.-K., Lee S., Bae C.* // *Polymer.* 2005. V. 46. № 25. P. 11301.
51. *Jang Y., Sung H.-K., Kwag H.* // *Eur. Polym. J.* 2006. V. 42. № 6. P. 1250.
52. *Lee B.Y., Kim Y.H., Shin H.J., Lee C.H.* // *Organometallics.* 2002. V. 21. № 16. P. 3481.
53. *Barnes D.A., Benedict G.M., Goodall B.L., Huang Sh.S., Kalamarides H.A., Lenhard S., McIntosh L.H., Selvy K.T., Schick R.A., Rhodes L.F.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 8. P. 2623.
54. *Goodall B.L., Barnes D.A., Benedict G.M., McIntosh L.H., Rhodes L.F.* // *Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Eng.* 1997. V. 75. P. 56.
55. *Kaita Sh., Matsushita K., Tobita M., Maruyama Y., Wakatsuki Y.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 2006. V. 27. № 20. P. 1752.
56. *Truett W.L., Johnson D.R., Robinson J.M., Montague B.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. № 9. P. 2337.
57. *Sartori G., Ciampelli F., Gameli W.* // *Chim. Ind. (Milano).* 1963. V. 45. № 12. P. 1478.
58. *McKnight A.L., Waymouth R.M.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 9. P. 2816.
59. *Manivannan R., Sundararajan G., Kaminsky W.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2000. V. 160. № 1. P. 85.
60. *Lu Y.-Y., Wu Q., Lu Z.-J.* // *Chem. J. Chin. Univ.* 2001. V. 22. № 1. P. 160.
61. *Wu Q., Lu Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 10. P. 1421.
62. *Hasan T., Nishii K., Shiono T., Ikeda T.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 22. P. 8933.
63. *Hasan T., Ikeda T., Shiono T.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 20. P. 7432.
64. *Peucker U., Heitz W.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 8. P. 1289.
65. *Woodman T.J., Sarazin Y., Garrat S., Fink G., Bochmann M.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2005. V. 235. № 1. P. 88.
66. *Pelaskini F., Peruch F., Lutz P.J., Wesolek M., Kress J.* // *Macromol. Symp.* 2004. V. 213. № 1. P. 265.
67. *Sato Y., Nakayama Y., Yasuda H.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. № 4. P. 744.
68. *Hou X.-F., Cheng Y.-Q., Wang X., Jin G.-X.* // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. № 7. P. 1855.
69. *Hou Zh., Luo Y., Li X.* // *J. Organomet. Chem.* 2006. V. 691. № 14. P. 3114.
70. *Carlini C., Giaiacopi S., Marchetti F., Pinzino C., Raspoll Galletti A.M., Sbrana G.* // *Organometallics.* 2006. V. 25. № 15. P. 3692.
71. *Bao F., Ma R., Jiao Y.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2006. V. 20. № 6. P. 368.
72. *Kaminsky W., Arndt M., Bark A.* // *Polym. Prepr.* 1991. V. 32. № 1. P. 467.
73. *Tritto I., Boggioni L., Ferro D.R.* // *Coord. Chem. Revs.* 2006. V. 250. № 1–2. P. 212.
74. *Jansen J.C., Mendichi R., Locatelli P., Tritto I.* // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 2001. V. 22. № 17. P. 1394.
75. *Park S.Y., Choi K.Y., Song K.H., Jeong B.G.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 11. P. 4216.
76. *Tritto I., Boggioni L., Jansen J.C., Thorshaug K., Sacchi M.C., Ferro D.R.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 3. P. 616.
77. *Young M.-J., Chang W.-S., Ma C.-C.* // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39. № 1. P. 165.
78. *Kaminsky W., Sperber O., Werner R.* // *Coord. Chem. Revs.* 2006. V. 250. № 1–2. P. 110.
79. *Wendt R.A., Fink G.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2003. V. 203. № 1/2. P. 101.
80. *Lee H., Hong S.-D., Park Y.-W., Jeong B.-G., Nam D.-W., Jung H.Y., Jung M.W., Song K.H.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. № 21. P. 3402.
81. *Wendt R.A., Fink G.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 12. P. 1365.
82. *Wendt R.A., Fink G.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. № 8. P. 1071.
83. *Wendt R.A., Angermund K., Jensen V., Thiel W., Fink G.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2004. V. 205. № 3. P. 308.
84. *Kaminsky W., Bark A., Daeke I.* // *Proc. Int. Symp. Recent Dev. Olefin Polym., Catal.* Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 425.
85. *Koinzer J.P., Langbein U., Taeger E.* // *Pat.* 109224 Germany. 1973.
86. *Brauer E., Wiegleb H., Helmstedt M.* // *Polym. Bull.* 1986. V. 15. № 6. P. 551.
87. *Brauer E., Wild C., Wiegleb H.* // *Polym. Bull.* 1987. V. 18. № 1. P. 73.

88. Ruchatz D., Fink G. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 15. P. 4674.
89. Ruchatz D., Fink G. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 15. P. 4681.
90. Harrington B.A., Crowther D.J. // *J. Mol. Catal., Chem.* 1998. V. 128. № 1. P. 79.
91. Ekizoglou N., Thorshaug K., Cerrada M., Benavente R., Perez E., Perena J.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. № 12. P. 3358.
92. Thorshaug K., Mendichi R., Boggioni L., Tritto I., Trinkle S., Friedrich C., Muelhaupt R. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 8. P. 2903.
93. Tran F.-D., Kaminsky W. // *J. Zhejiang Univ. Sci.* 2003. V. 4. № 2. P. 121.
94. Hasan T., Shiono T., Ikeda T. // *Macromol. Symp.* 2004. V. 213. № 1. P. 122.
95. Hasan T., Ikeda T., Shiono T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 23. P. 8503.
96. Yoshida Y., Saito J., Mitani M., Takagi Y., Matsui S., Ishii S., Nakano T., Kashiwa N., Fujita T. // *Chem. Commun.* 2002. № 12. P. 1298.
97. Yoshida Y., Mori J., Ishii S., Mitani M., Saito J., Matsui S., Makio H., Nakano T., Tanaka H., Onda M., Yamamoto Y., Mizuno A., Fujita T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 38. P. 12023.
98. Yoshida Y., Matsui S., Fujita T. // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. № 20. P. 4382.
99. Hu W.-Q., Sun X.-L., Wang C., Gao Y., Tang Y., Shi L.-P., Xia W., Sun J., Dai H.-L., Li X.-Q., Yao X.-L., Wang X.-R. // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 13. P. 1684.
100. Tang L.-M., Hu T., Bo Y.-J., Li Y., Hu N.-H. // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. № 13. P. 3125.
101. Makovetsky K.L., Finkelstein E.Sh., Bykov V.I., Bagdasaryan A.Kh., Goodall B.L., Rhodes L.F. // Pat. WO 98563837 A1. 1998; pat. 5929181 USA. 1999.
102. Маковецкий К.Л., Быков В.И., Багдасарьян А.Х., Финкельштейн Е.Ш., Бондаренко Г.Н., Бутенко Т.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 197.
103. Маковецкий К.Л., Быков В.И., Финкельштейн Е.Ш. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 243.
104. Benedikt G., Elce E., Goodall B.L., Kalamarides H.A., McIntosh L.H., Rhodes L.F., Selvy K.T., Andes C., Oyler K., Sen A. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 24. P. 8978.
105. Younkin T.R., Connor E.F., Henderson J.I., Friedrich S.K., Grubbs R.H., Bansleben D.A. // *Science*. 2000. V. 287. № 5452. P. 460.
106. Connor E.F., Younkin T.R., Henderson J.I., Hwang S., Grubbs R.H., Roberts W.P., Litzau J.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 16. P. 2842.
107. Sujith S., Joe D.J., Na S.J., Park Y.-W., Choi C.H., Lee B.Y. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 24. P. 10027.
108. Diamanti S.J., Ghosh P., Shimizu F., Bazan G.C. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 26. P. 9731.
109. Diamanti S.J., Khanna V., Hotta A., Coffin R.C., Yamakava D., Kramer E.J., Fredrickson G.H., Bazan G.C. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 9. P. 3270.
110. Bauers F.M., Mecking S. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 5. P. 1165.
111. Goodall B.L., McIntosh III L.H. // Pat. 6265506 B1 USA, 2001.
112. Kiesewetter J., Kaminsky W. // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. № 8. P. 1750.
113. Kiesewetter J., Arikan B., Kaminsky W. // *Polymer*. 2006. V. 47. № 10. P. 3302.
114. Skupov K.M., Marella P.R., Hobbs J.L., McIntosh L.H., Goodall B.L., Claverie J.P. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 13. P. 4279.
115. Peucker U., Heitz W. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 8. P. 1289.
116. Li X., Baldamus J., Hou Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 6. P. 962.
117. Wang W., Nomura K. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 14. P. 5905.
118. Lorber C., Wolff F., Choukroun R., Vendier L. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. № 14. P. 2850.
119. Yamada J., Fujiki M., Nomura K. // *Organometallics*. 2005. V. 24. № 10. P. 2248.
120. Henschke O., Koeller F., Arnold M. // *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* 1997. V. 18. № 8. P. 617.
121. Hasan T., Ikeda T., Shiono T. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 4. P. 2031.
122. Cai Z., Nakayama Y., Shiono T. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 6. P. 1071.
123. Jung H.Y., Hong S.-D., Jung M.W., Lee H., Park Y.-W. // *Polyhedron*. 2005. V. 24. № 11. P. 1269.
124. Aitola E., Repo T., Bergstroem C., Leskelae // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 84. № 14. P. 2743.

125. Gao H., Chen Y., Zhu F., Wu Q. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. № 18. P. 5237.
126. Suzuki H., Matsumura Sh., Satoh Y., Sogoh K., Yasuda H. // *React. Funct. Polym.* 2004. V. 58. № 2. P. 77.
127. Suzuki H., Matsumura Sh., Satoh Y., Sogoh K., Yasuda H. // *React. Funct. Polym.* 2004. V. 59. № 3. P. 253.
128. Wang L., Li Y., Zhu F., Wu Q. // *Polym. Bull.* 2006. V. 57. № 1. P. 73.
129. Goodall B.L., McIntosh III L.H. Pat. 6303724 B1 USA, 2001.
130. Tran H.V., Hung R.J., Chiba T., Yamada Sh., Mrozek T., Hsieh Y.-T., Chambers C.R., Osborn B.P., Trinque B.C., Pinnow M.J., McDonald S.A., Wilson C.G., Sanders D.P., Connor E.F., Grubbs R.H., Conley W. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 17. P. 6539.
131. Sanders D.P., Connor E.F., Grubbs R.H., Hung R.J., Osborn B.P., Chiba T., McDonald S.A., Wilson C.G., Conley W. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 5. P. 1534.
132. Trinque B.C., Chambers C.R., Osborn B.P., Callahan R.P., Lee G.S., Kusumoto Sh., Sanders D.P., Grubbs R.H., Conley W.E., Wilson C.G. // *J. Fluorine Chem.* 2003. V. 122. № 1. P. 17.
133. Feiring A.E., Crawford M.K., Farnham W.B., Feldman J., French R.H., Junk C.P., Leffew K.W., Petrov V.A., Qui W., Schadt III F.L., Tran H.V., Zumsteg F.C. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 9. P. 3252.
134. Feiring A.E., Crawford M.K., Farnham W.B., Feldman J., French R.H., Leffew K.W., Petrov V.A., Schadt III F.L., Wheland R.C., Zumsteg F.C. // *J. Fluorine Chem.* 2003. V. 122. № 1. P. 11.

Catalytic Addition Polymerization of Norbornene and Its Derivatives and Copolymerization of Norbornene with Olefins

K. L. Makovetskii

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninsky pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: kmak@ips.ac.ru*

Abstract—This review summarizes the data on the catalytic addition polymerization of norbornene and its derivatives catalyzed by various transition-metal complexes. Studies concerning the copolymerization of norbornene with α -olefins are considered. The survey mostly covers the papers published in the 2000–2006.