

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXX

1961 г.

Вып. 4

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ — КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

A. B. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Л. Стоцкая

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Металлалкилы — катализаторы полимеризации олефинов	489
2. Роль титанорганических соединений при полимеризации олефинов	465
3. Биметаллоорганические комплексы	467
4. Растворимые металлоорганические комплексные катализаторы полимеризации	480
5. Роль предварительной упорядоченности мономера в формировании микроструктуры полимерной цепи	489

После открытия Циглером нового метода синтеза полиэтилена, комплексные металлоорганические катализаторы получили широкое распространение в макромолекулярной химии.

Важнейшим актом в сложном процессе полимеризации с применением металлоорганических комплексных каталитических систем является образование комплекса. В периодической печати широко обсуждаются различные стороны механизма образования и каталитического действия металлоорганических комплексов. Эти вопросы частично освещались на страницах журнала «Успехи химии»¹. Однако в последнее время появился ряд работ, заставляющих отнести несколько по-иному к представлениям о природе каталитической активности металлоорганических катализаторов полимеризации непредельных углеводородов.

1. МЕТАЛЛАЛКИЛЫ — КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Некоторые простые металлоорганические соединения даже в гомогенной фазе действуют каталитически на полимеризацию этилена². Однако далеко не все соединения, содержащие связь металл — углерод и имеющие некоторый процент ионной связи, обладают таким каталитическим действием. Так, алкилы щелочных металлов от натрия до цезия, имеющие типичный ионный характер, сами по себе не являются катализаторами полимеризации α -олефинов и оказываются активными только при полимеризации диеновых углеводородов. Металлоорганические соединения щелочноземельных металлов от кальция до бария также не проявляют каталитической активности при полимеризации этилена. В то же время алюминийалкилы (ионный характер связи 22%) и литий-алкилы (43%) полимеризуют этилен до низкомолекулярных полимеров, а с другими α -олефинами дают димеры.

Из сравнения поведения нескольких простых металлалкилов видно, что при полимеризации этилена самое сильное каталитическое действие оказывают алкилы металлов, имеющих наименьший ионный диаметр (Li,Be,Al; см. табл. 1). Эти металлы относятся к первой подгруппе первых трех групп периодической системы и очень легко образуют комплексы.

Бор, который также имеет очень малый ионный диаметр, образует металлоорганические соединения, обладающие меньшей каталитической

ТАБЛИЦА 1

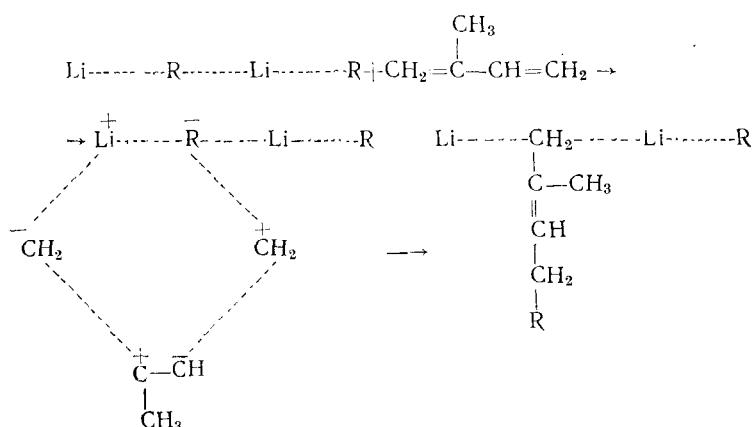
Металлы	Электроотрицательность по Полингу, eV	Атомный радиус, Å	Ионный радиус, Å	Металлы	Электроотрицательность по Полингу, eV	Атомный радиус, Å	Ионный радиус, Å
Li	1,0	1,33	0,68	Zn	1,5	1,31	0,74
Na	0,9	1,57	0,97	Ca	1,0	1,74	0,99
K	0,8	2,03	1,33	Ba	0,9	1,98	1,34
Rb	0,7	2,16	1,47	B	2,0	0,88	0,23
Cs	0,8	2,35	1,67	Al	1,5	1,26	0,51
Be	1,5	0,90	0,25	Si	1,8	1,17	0,42
Mg	1,2	1,36	0,66				

Приложение. Подчеркнуты металлы, сильно электроположительные и имеющие малый ионный радиус.

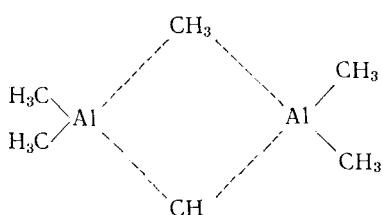
активностью. Это объясняется малой электроположительностью металла (2,0 eV по шкале электроотрицательности Полинга).

Таким образом, наиболее активными катализаторами полимеризации являются металлоорганические соединения сильно электроположительных металлов с малым ионным диаметром³.

Литийалкилы в углеводородном растворителе находятся в димерной форме и являются катализаторами стереоспецифической полимеризации изопрена⁴, катализируя образование полимера, имеющего 1,4-*цис*-конфигурацию. Эфирный раствор литийалкила теряет стереоспецифичность действия и образует атактический полимер, содержащий мономерные единицы 1,2-присоединения. Наиболее вероятной причиной стереоспецифической 1,4-*цис*-полимеризации является, очевидно, небольшое расстояние $\text{Li}^+(\text{CH}_2)^-$ и способность лития к образованию комплексов:



Алкилы алюминия и бериллия также имеют тенденцию к образованию комплексов. Это подтверждается тем, что они обычно находятся в димерной форме. Электронографический и рентгенографический анализ димера гниметилалюминия

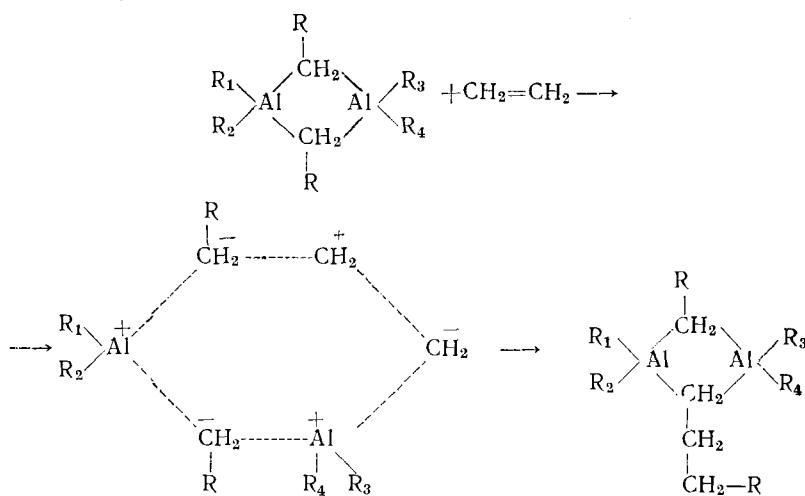


позволил рассчитать расстояние C—Al для двух атомов углерода, образующих мостик между двумя атомами Al. Это расстояние оказалось равным 2,24 Å, то есть гораздо больше расстояния C—Al в четырех конечных связях (1,99 Å). Это и является причиной гораздо более легкой диссоциации мостиковой связи.

В рассматриваемом соединении одновалентная группа CH₃ с одним неспаренным электроном дает связь с двумя атомами алюминия. При этом образуется трехцентровая орбита, где два электрона врачаются в поле трех ядер. Такая «трехцентровая» связь энергетически выгоднее обычной связи Al—CH₃ ~ на 10 ккал⁵. Эта особенность алюминия, бериллия и некоторых других элементов связана с тем, что валентные возможности атомов обусловлены не только числом неспаренных электронов, которые атом может предоставить для образования химических связей, но и наличием у него незаполненных орбит. Так, атом алюминия может дать для связей только три электрона, но способен предоставить при этом четыре орбиты. Поэтому, несмотря на дефицит электронов, образование трехцентровых орбит обеспечивает достаточную устойчивость мостиковых соединений.

Характерно, что в молекулах указанного типа угол между связями, образованными атомом углерода с двумя атомами металла, острый и равен ~60—70°, так как две орбиты атомов металла дают связи с тетраэдрической орбитой углерода из CH₃. Это вызывает заметное стягивание двух атомов Al. Поэтому, если радиус атома металла большой, то сближение затруднено.

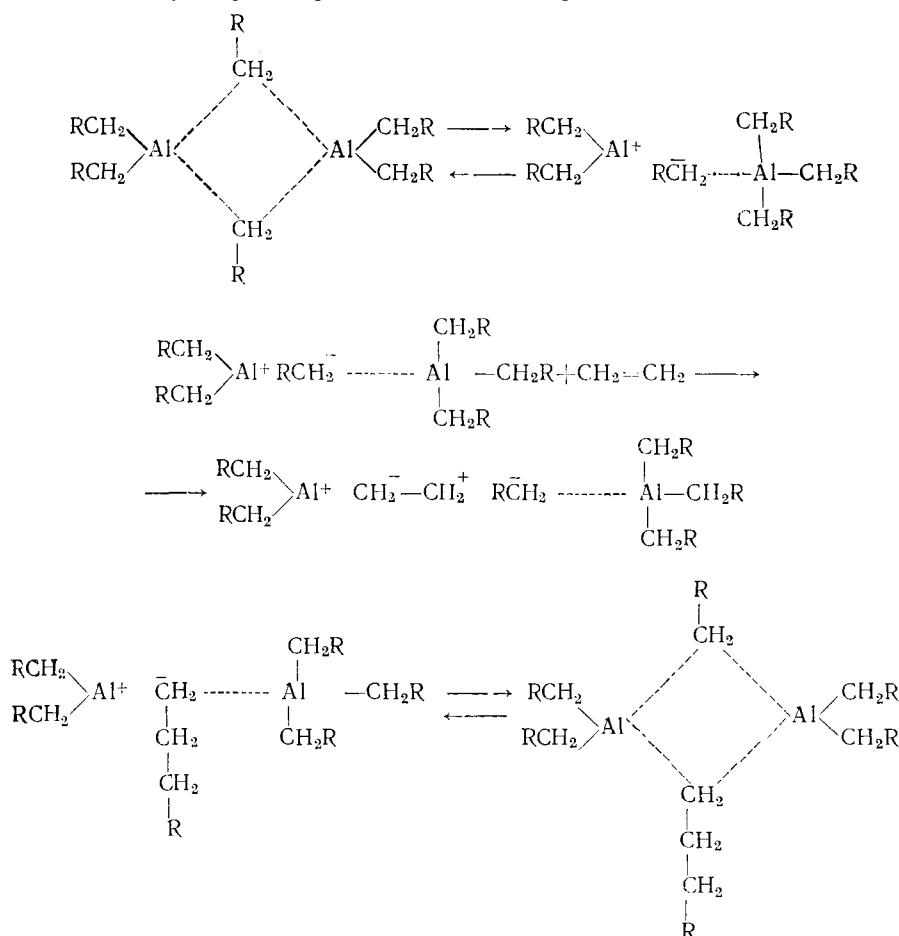
Каталитическое действие указанных простых металлоорганических соединений при полимеризации этилена Натта² объясняет проникновением богатого электронами карбаниона, образующегося при поляризации молекулы этилена CH₂=CH₂→⁻CH₂—CH₂⁺, в координационную область действия комплекса с дефицитом электронов. При этом происходит диссоциация мостиковой связи металл — алкил:



Растворимость этилена в гептане и теплота его растворения не увеличиваются в присутствии AlR₃. Это указывает на то, что не происходит никакого процесса присоединения молекулы этилена посредством его π-электронов к электронодефицитной молекуле алюминийалкила, протекающего с низкой энергией активации.

Рассматривая различную интерпретацию механизма присоединения этилена, нужно принять во внимание электрическую проводимость растворов AlR₃ в углеводородах. Эту проводимость Бонитц⁶ приписывает ионной диссоциации. В случае внедрения поляризованной молекулы

этилена между двумя противоположно заряженными ионами имеем:



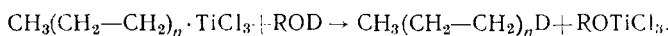
Рассмотренные выше простые алкилы металлов и даже наиболее активные из них (алкилы Al, Be, Li) полимеризуют этилен довольно медленно посредством последовательного (ступенчатого) присоединения и позволяют получать только низкомолекулярный полиэтилен (ср. молекулярный вес ниже 10 000). Причина этого, вероятно, заключается в том, что при повышенных температурах, при которых протекает эта реакция ($120\text{--}250^\circ$), очень быстрой является стадия обрыва цепи; кроме того, когда линейная полимерная цепь становится очень длинной, полимер имеет тенденцию кристаллизоваться, блокируя при этом атомы металлов малого диаметра, прочно связанные с концом цепи.

2. РОЛЬ ТИТАНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

В некоторых работах экспериментально показана высокая катализическая активность титанорганических соединений в реакциях полимеризации α -олефинов. Еще в 1956 г. было высказано предположение относительно каталитической роли титанорганических соединений при полимеризации этилена и пропилена⁷. В недавно опубликованной работе⁸ указывается, что из смесей TiCl_4 и алюминийалкилов можно выделить титанорганические соединения типа RTiCl_3 и R_2TiCl_2 , являющиеся активными катализаторами полимеризации α -олефинов. Так как равновесие реакции сдвинуто в нежелательную сторону⁹, то для выделения титанорганического соединения приходится прибегать к добавке специаль-

ных комплексообразователей, способствующих протеканию реакции в нужном направлении. В качестве таких добавок используют поваренную соль или окись дифенила. Метилтитантихлорид представляет собой темно-фиолетовые кристаллы, плавящиеся при 28—29° в желтую жидкость. Точка кипения, экстраполированная по кривой упругости паров, лежит около 120°. Аналогично были получены и другие титан-органические соединения: $C_2H_5TiCl_3$ и $i-C_4H_9TiCl_3$, характеризующиеся меньшей устойчивостью по сравнению с метильным производным.

Авторы цитируемой работы считают, что в процессе полимеризации этилена с титанорганическими катализаторами мономер внедряется по связи $Ti-C$, в результате чего образуются высокомолекулярные титан-органические соединения. Это было экспериментально показано при взаимодействии образующихся полимеров с дейтерированной водой или дейтерированным спиртом. При этом наблюдалось выделение дейтерированного углеводорода:



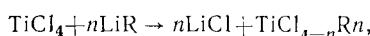
Спектроскопическое исследование полимера в инфракрасной области поглощения показало наличие в нем непредельных группировок:

$-CH=CH_2$, $-CH=CH-$ и $\begin{array}{c} > \\ C=CH_2 \end{array}$. Возможно, такие связи образовались в результате разложения титанорганических соединений, например по схеме: $RCH_2-CH_2-TiCl_3 + CH_3TiCl_3 \rightarrow 2TiCl_3 + RCH=CH_2 + CH_4$. При полимеризации этилена с катализатором $RTiCl_3 + TiCl_3$ ($TiCl_3$ образуется при частичном разложении $RTiCl_3$) получались сравнительно низкомолекулярные полимеры ($\eta_x = 0,4 - 1,0$).

В настоящее время есть все основания считать, что в обычных цицлеровских катализаторах существенную роль играют титанорганические соединения. Некоторое время тому назад с этим согласился и сам Циглер¹⁰. С этой точки зрения можно объяснить ранее установленный эффект старения комплексных катализаторов $TiCl_4 + AlR_3$ в течение времени. В этом случае нестойкие титанорганические соединения успевают разложиться, и активность катализатора резко уменьшается. Чтобы катализатор сохранял свою активность, необходимым условием является непрерывное образование титанорганических соединений. Одним из практических удачных способов осуществления этого является постепенное прибавление AlR_3 к $TiCl_4$, находящемуся в реакционной среде, что подтверждается ранее опубликованными данными¹¹. Активность катализического комплекса сохраняется также при вводе вместе с полимеризующимся этиленом небольших количеств кислорода. Было экспериментально показано¹², что имеется определенный оптимум в содержании в этилене кислорода, при котором существенно возрастает выход полимера. Это явление было изучено нами на примере полимеризации пропилена¹³.

Особенно интересны экспериментальные данные⁸, показывающие, что небольшие количества кислорода прежде всего окисляют $TiCl_3$ до $TiCl_4$, несмотря на наличие в системе AlR_3 . Впоследствии снова происходит алкилирование $TiCl_4$ с помощью AlR_3 . Таким образом непрерывно генерируются реакционноспособные титанорганические соединения и сохраняется высокая активность катализического комплекса.

Сообщается также¹⁴, что наиболее вероятным активным центром полимеризации является титанорганическое соединение. Реакции образования катализатора, очевидно, наименее сложны в случае использования LiR и $TiCl_4$. Эта реакция может быть представлена следующим уравнением:



где $n = 1, 2, 3$ или 4. Авторы исследования предполагают, что в дальней-

шем происходит распад образующихся титанорганических соединений по свободнорадикальному механизму с образованием RTiCl , являющейся активной формой катализатора. Однако эти соображения не подкреплены экспериментально и могут пока рассматриваться лишь как предположительные.

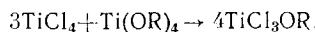
Изучение изменения активности катализического комплекса во времени показало, что постепенное уменьшение активности в ходе полимеризации вызвано тем, что катализитические центры становятся занятые адсорбированным нерастворимым в реакционной среде полимером. Если же полимеризация проводится в таких условиях, когда образуется растворимый полимер (низкого молекулярного веса), то не происходит уменьшения скорости полимеризации.

С теоретической точки зрения интересны данные по применению в катализических системах полимеризации пропилена вместо галогенидов некоторых других соединений титана¹⁵, в частности $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ti} (i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$.

В этом случае наблюдалось образование лишь низкомолекулярных маслобразованных продуктов. Титанорганическое соединение $\text{TiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ обладало повышенной каталитической активностью по сравнению с соединением, не содержащим хлора, но и в этом случае полимеризация пропилена проходила в значительно меньшей степени, чем в случае использования TiCl_4 .

Катализическая система $\text{Ti}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4 + \text{TiCl}_4$ обладает высокой активностью при полимеризации пропилена с образованием жидких полимеров (выход 93–96%). Авторы¹⁶ указывают, что наилучшие результаты наблюдаются в случае трех—шестикратного избытка TiCl_4 . К сожалению, не приводятся результаты полимеризации пропилена с чистым TiCl_4 , хотя уже давно известно, что AlCl_3 , TiCl_4 и другие аналогичные продукты способны катализировать полимеризацию пропилена с образованием низкомолекулярных вязких продуктов.

Указывается, что при взаимодействии TiCl_4 с $\text{Ti}(\text{OR})_4$ проходит с большой скоростью обменная реакция с образованием соединений типа $\text{TiCl}_n(\text{OR})_{4-n}$, где $n=1 \div 3$ ¹⁷; n зависит от молекулярного соотношения TiCl_4 и $\text{Ti}(\text{OR})_4$. В рассматриваемом случае происходит реакция:



Считают, что образовавшееся титанорганическое соединение является катализатором полимеризации пропилена. Любопытно, что свежеприготовленные катализаторы, состоящие из специально синтезированных соединений $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OTiCl}_3$ и др., являются малоактивными, но активность их в реакции полимеризации пропилена возрастает при хранении. При этом наблюдается разложение с выделением жидких и газообразных продуктов, которые, как оказалось, состоят из HCl и соответствующих алкилхлоридов. Твердый продукт разложения представлял собой хлорокись титана, которая, очевидно, и ответственна за активность катализитической системы в полимеризации пропилена.

3. БИМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ

По недавно опубликованным данным¹⁸, обязательным условием образования активного катализатора высокомолекулярной полимеризации этилена является наличие в катализитической системе трех компонентов: алкил-донора, четырехвалентного титана и электрофильного реагента. Донором алкилов может служить любой металлокомплекс или его производные (например, гидриды лития, алюминия, цинка, олова и многих других металлов). Четырехвалентный титан может быть представлен TiCl_4 , тетракомплексом $\text{Ti}(\text{OR})_4$ или $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$. Электрофильный агент может быть в виде AlCl_3 , AlR_2Cl , SbCl_5 и т. п.

В обычно употребляемых для полимеризации системах необходимый электрофильтральный реагент образуется в результате взаимодействия AlR_3 и TiCl_4 : $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{AlR}_2\text{Cl} + \text{RTiCl}_3$.

Изучая различные металлалкилы, авторы цитируемой статьи нашли, что, например, $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ не обладает заметной способностью восстанавливать TiCl_4 , но является хорошим алкилдонором и при взаимодействии с TiCl_4 в сочетании с электрофильтральным AlCl_3 образует катализатор высокой активности. Это подтверждает приведенные выше соображения относительно необходимости наличия в катализитической системе трех компонентов, в том числе электрофильтрального реагента.

Весьма любопытным фактом является сделанное авторами¹⁸ наблюдение относительно отсутствия в исследуемой ими катализитической системе процесса восстановления TiCl_4 . Между тем катализатор способствовал быстрой полимеризации этилена в высокомолекулярный полиэтилен.

Аналогичные экспериментальные факты были получены при использовании $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$. Это соединение обладает очень малой восстанавливающей способностью, но в то же время является хорошим алкилдонором и электрофильтральным реагентом. При взаимодействии с TiCl_4 и в этом случае образовывался активный катализатор полимеризации этилена, позволяющий проводить реакцию с постоянной, легко контролируемой скоростью. Возможно, что здесь образуется титанорганическое соединение, которое и является катализатором полимеризации. Однако экспериментально это не подтверждено.

Реакция полимеризации с обычным гетерогенным циглеровским катализатором начинается быстро, но вскоре скорость падает, так как восстановление титана избытком алкилметалла поглощает необходимый Ti^{4+} . Медленное непрерывное добавление окислителя, такого, как O_2 ¹², гарантирует присутствие достаточного количества Ti^{4+} и поэтому активирует «умирающий» катализатор.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные, полученные при полимеризации этилена (в среде бензола при 50–60°) с различными катализитическими системами. Данные этой таблицы соответствуют вы-

ТАБЛИЦА 2

Сравнительная активность различных металлоорганических катализаторов в реакции полимеризации этилена

Алкилдонор		Электрофильтральный агент		TiCl_4 ммоль	Активность в реакции полимеризации этилена
ммоль	Соединения	ммоль	Соединения		
12	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3^*$	—	—	15,0	Очень плохая
12	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3^*$	7,5	AlCl_3	15,0	Хорошая
5,5	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ — 95%	—	—	11,0	Хорошая
5,5	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ — 5%	—	—	11,0	Хорошая
5,5	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ — 89%	—	—	11,0	Хорошая
	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ — 11% ммоля	5,5	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$	11,0	Очень хорошая
	»	8,25	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$	8,25	»
	»	8,00	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$	3,0	Хорошая
11,0	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 63%	—	—	11,0	Хорошая
	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 34%	—	—	11,0	Очень плохая
	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ 3%	11,0	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$	11,0	Хорошая
5,5	Динизобутилалюминий- ацетилацетонаг	—	—	11,0	Очень плохая
5,5	«	2,0	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$	11,0	Хорошая
11,0	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{i-C}_4\text{H}_9\text{O}$	—	—	11,0	Очень плохая
11,0	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	2,0	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$	11,0	Хорошая

* Тщательно освобожденный от гидрида.

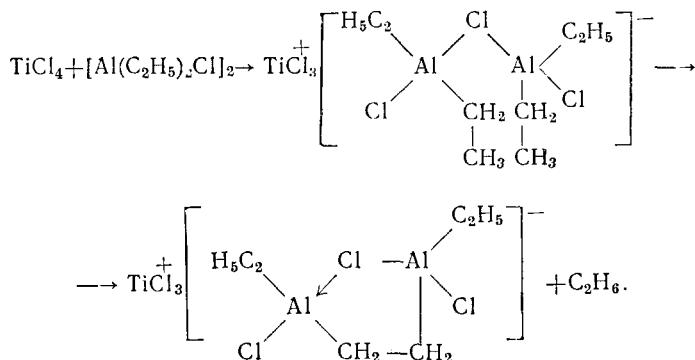
сказанным предположениям относительно трех составляющих, обеспечивающих высокую катализическую активность металлоорганического комплекса.

По данным, имеющимся в табл. 2, существенное значение имеет характер алкилдонора, поэтому, например, $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$, являющийся слабым алкилдонором, хотя и хорошим электрофильным реагентом, не образует с TiCl_4 активного катализического комплекса. С другой стороны, хороший алкилдонор—дизобутилалюминийацетилацетонат сам по себе также не образует с TiCl_4 активного катализатора, так как он не проявляет электрофильного характера; в сочетании же с достаточно электрофильным $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ получается активный катализический комплекс.

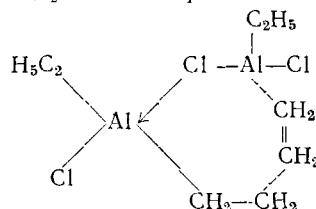
К сожалению, полученные авторами данные не содержат количественной характеристики исследуемых катализаторов; не приведен даже молекулярный вес и другие элементарные характеристики получающегося полиэтилена. Это лишает возможности дать достаточно достоверную оценку активности катализаторов по константе скорости полимеризации. Следует отметить, что рассмотренные выше экспериментальные данные противоречат опубликованным ранее сообщениям¹⁹⁻²⁵ относительно восстановливающей роли AlR_3 в реакции комплексообразования с получением активного катализатора полимеризации этилена.

С этой точки зрения заслуживают особого внимания недавно опубликованные работы, посвященные изучению катализической активности металлоорганических комплексов в реакции полимеризации этилена²⁶⁻²⁷. Оказалось, что взаимодействие TiCl_4 и $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ в растворе бензола при 25° в атмосфере азота приводит к образованию коричневого осадка, состоящего, главным образом, из TiCl_3 и газообразных продуктов, содержащих этиан и лишь небольшие количества H_2 , C_4H_{10} и C_4H_8 . При высоких значениях отношения $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$ отмечалось также образование небольшого количества C_2H_4 . Фильтрат состоял из не-превращенного $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и некоторого количества алюминийорганического соединения более высокого молекулярного веса, присутствие которого было экспериментально доказано с помощью реакций окисления и последующего гидролиза, приведших к образованию соответствующих первичных алифатических спиртов с молекулярным весом ~400. Была исследована и катализическая система $(\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2)_2 + \text{TiCl}_4$. При взаимодействии компонентов в вышеуказанных условиях образовывалася, главным образом, TiCl_3 и этиан. Полимеризация этилена с этой катализической системой при температуре —10° привела к образованию только низкомолекулярного продукта (средний молекулярный вес 400).

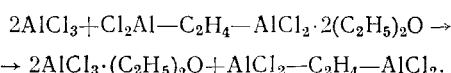
Авторы исследования рассматривают образование этиана при комплексообразовании как результат внутримолекулярного диспропорционирования водорода. Суммарная реакция может быть представлена следующим образом:



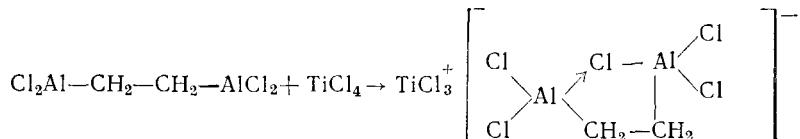
Образующееся алюминийорганическое соединение, по мнению авторов, является ответственным за инициирование реакции полимеризации. В работе недостаточно ясно представлена роль $TiCl_3$, образующегося за счет восстановления $TiCl_4$. Указывается лишь, что он играет «стабилизирующую» роль в образовании алюминийорганического соединения, строение которого было приведено выше. Что касается актов роста цепи, то высказано предположение, согласно которому они происходят за счет связи $Al-C$ следующим образом:



Основываясь на изложенных выше представлениях о механизме образования и катализитического действия металлоорганических катализаторов полимеризации, эти же авторы предложили новую катализитическую систему $AlCl_3$, K и $TiCl_4$ в присутствии этилена. $AlCl_3$ и K, сuspendedированные в гептане ($1:2:1$), реагируют в присутствии этилена с образованием темно-серого твердого продукта реакции. Добавление $TiCl_4$ приводит к быстрой полимеризации этилена (температура реакции 65° , давление атмосферное). Предполагается, что при взаимодействии $AlCl_3$ и K происходит частичное восстановление $AlCl_3$. Образующиеся субглиидопроизводные алюминия (их образование было подтверждено реакцией разложения полученного продукта водой) реагируют с этиленом, давая соединения типа $AlCl_2-C_2H_4-AlCl_2$. Структура этого соединения была подтверждена образованием дейтероэтана $C_2H_4D_2$ при разложении дейтерированной водой, а также сравнением с ранее известным соединением структуры $Cl_2B-C_2H_4-BCl_2$. Соединение $AlCl_2-C_2H_4-AlCl_2$ было экстрагировано эфиром, результатом чего явилось образование $Al_2Cl_4 \cdot C_2H_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Полученный диэфират оказался активным в полимеризации этилена лишь в сочетании с $AlCl_3$ (2 моля на моль диэфириата). Авторы считают, что этот факт объясняется следующей реакцией:



При взаимодействии этого соединения с $TiCl_4$ образуется активный катализитический комплекс:



Рост цепи происходит аналогично описанному выше.

В связи с экспериментальными данными и теоретическими соображениями голландских исследователей следует заметить, что нами ранее была установлена катализитическая активность катализатора $AlCl_3 + LiAlH_4 + TiCl_4$ в реакции полимеризации этилена²⁸. В данном случае $LiAlH_4$ является еще лучшим восстанавливающим агентом, чем K, применяемый в вышеописанных исследованиях. В отличие от голландских авторов, нам представляется более вероятным промежуточное образование AlR_3 за счет реакции между $AlCl_3$, $LiAlH_4$ и C_2H_4 . Мы не рассматривали механизм реакции, но экспериментально установили высокую катализитическую активность предлагаемой новой катализитической систе-

мы не только для полимеризации этилена, но и для синтеза стереорегулярного полипропилена.

Весьма интересны совсем недавно опубликованные экспериментальные исследования японских авторов^{29, 30} по полимеризации этилена и частично пропилена в присутствии порошкообразного алюминия и $TiCl_4$. Этот катализатор при полимеризации этилена приводит к образованию линейного полимера с температурой плавления 130° и молекулярным весом $30-40 \cdot 10^3$. Было установлено также, что добавление $TiCl_3$ к системе $Al-TiCl_4$ оказывало значительное влияние на свойства получаемого полимера, в частности на его молекулярный вес, который в этом случае возрастил до $300 \cdot 10^3$. Любопытно, что по данным авторов, вместо порошкообразного алюминия можно с успехом пользоваться алюминиевой стружкой, что, конечно, представляет существенный интерес с точки зрения возможности практического осуществления реакции получения полиэтилена.

При изучении активности хлоридов титана различной валентности было показано, что наиболее активным является именно $TiCl_4$, что авторы объясняют его высокой кислотностью по Льюису.

При полимеризации пропилена твердый полимер с хорошим выходом образовывался лишь в случае применения сплава Al и Mg . Изменяя условия реакции (температуру, давление, соотношение между компонентами катализатора), можно влиять на свойства полиэтилена аналогично регулированию полимеризации этилена с типичным циглеровским катализатором.

На основании экспериментальных данных предлагается следующее уравнение для скорости реакции полимеризации:

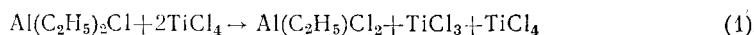
$$-\frac{dP}{dt} = 4,37 [TiCl_4] \exp \{-4800/RT\} P.$$

Из уравнения видно, что скорость реакции при прочих равных условиях определяется исключительно концентрацией $TiCl_4$ и не зависит от количества Al . На этом основании авторы считают наиболее вероятным катионный механизм, не углубляясь в его дальнейшее рассмотрение.

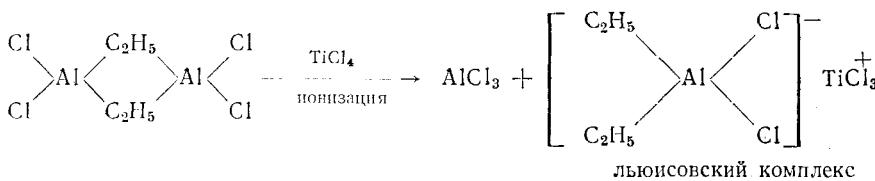
Нам представляется, что и в данном случае можно ожидать промежуточного образования алюминийорганического соединения, ответственного за последующее образование активного катализитического комплекса.

Для воспроизводимости результатов, получаемых при полимеризации с каталитической системой $AlR_3 + TiCl_4$, решающим является высокая степень чистоты мономера и растворителя, в котором осуществляется полимеризация¹¹. Указывается также, что для образования активного комплекса необходимо соблюдать такую последовательность введения компонентов каталитической системы, при которой сводилось бы до минимума образование AlR_2Cl , являющегося менее активным, чем AlR_3 . Тем не менее, согласно ряду других публикаций, AlR_2Cl имеет равную или даже большую активность по сравнению с AlR_3 в реакциях полимеризации этилена и пропилена.

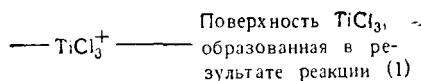
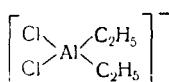
Одним из исследователей³¹ был предложен следующий механизм взаимодействия $Al(C_2H_5)_2Cl$ и $TiCl_4$:



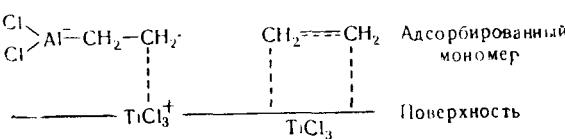
$Al(C_2H_5)Cl_2$ существует в димерной форме



Образовавшийся комплекс адсорбируется на твердой поверхности $TiCl_3$ за счет иона $TiCl_3^+$



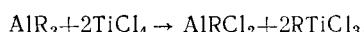
В дальнейшем, очевидно, за счет интермолекулярного диспропорционирования, происходит выделение этана и образование активного центра для роста полимерной цепи:



Мономер адсорбируется на поверхности $TiCl_3$ и полимеризуется с помощью ион-радикала активного комплекса. Хотя такой механизм не является экспериментально доказанным, он представляется нам более достоверным, чем близкие по идеи высказывания Хельдена с сотрудниками^{26, 27}, рассмотренные выше.

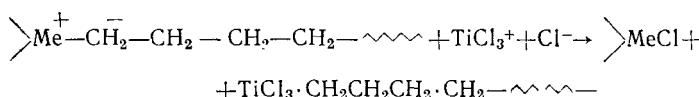
Ряд исследователей считает, что катализическая активность AlR_3 непосредственно связана с его восстанавливающей способностью по отношению к $TiCl_4$ ³². Авторы указывают, что замена одной этильной группы на этокси-группу приводит к образованию соединения, совершенно не восстанавливающего $TiCl_4$. Однако не приводятся экспериментальные данные, позволяющие считать, что полученное металлоорганическое соединение не обладает катализической активностью.

Интересно отметить, что избыток $TiCl_4$ в катализической системе приводит к существенному снижению молекулярного веса полиэтилена. Аналогичное явление имеет место при введении в состав катализатора $Al(C_2H_5)_2Cl$, что хорошо соответствует ранее опубликованным данным других исследователей⁸. Наблюдаемое снижение молекулярного веса полимера объясняется по-разному. Одни считают⁸, что при избытке $TiCl_4$ протекает следующая реакция:



Образовавшееся соединение $AlRCl_2$ в меньшей степени по сравнению с AlR_2Cl вызывает разложение $RTiCl_3$ с образованием $TiCl_3$, а так как по данным этих авторов титанорганическое соединение приводит к образованию низкомолекулярного полимера, то этим и объясняется наблюдаемый эффект избытка $TiCl_4$.

С другой стороны³², предполагают, что снижение молекулярного веса полимера в присутствии избытка $TiCl_4$ объясняется обрывом растущей полимерной цепи ионом хлора: $TiCl_4 \rightleftharpoons TiCl_3^+ + Cl^-$

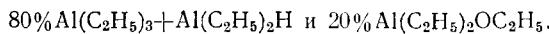


Как первое, так и последнее объяснение имеют предположительный характер, так как не подкреплены в достаточной мере экспериментальными данными. С равным основанием можно предположить, что под

влиянием избытка $TiCl_4$ (как и избытка AlR_2Cl) происходит деструкция образовавшегося высокомолекулярного соединения.

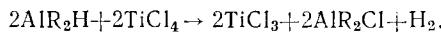
Сравнительное изучение реакции восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} при воздействии на $TiCl_4$, AlR_3 , AlR_2Cl и $AlRCl_2$ показало, что не происходит полного использования алюминийорганического соединения, даже при значительном избытке $TiCl_4$, что, очевидно, связано с комплексообразованием³³. Восстанавливающая способность алюминийорганических соединений возрастает в ряду $Al(C_2H_5)Cl_2 < Al(C_2H_5)_2Cl < Al(C_2H_5)_3$, причем при переходе от $Al(C_2H_5)Cl_2$ к $Al(C_2H_5)_2Cl$ изменение незначительно, а от $Al(C_2H_5)_2Cl$ к $Al(C_2H_5)_3$ — резким скачком. Интересно, что в условиях опытов (80°) восстанавливающая способность, отнесенная к одной этильной группе, остается практически одинаковой для исследованного ряда алюминийорганических соединений.

Аналогичные наблюдения были опубликованы другими авторами, также изучавшими взаимодействие различных алюминийорганических соединений с галогенидами титана^{34, 35}. Было установлено, что при взаимодействии $TiCl_4$ с AlR_3 образуется, по-видимому, коричневая модификация $TiCl_3$, которая обладает высокой реакционной способностью по отношению к AlR_3 . К сожалению, выводы этих авторов, как и многих других, не могут считаться достаточно достоверными вследствие того, что применяемый в работе AlR_3 содержал другие соединения, не являющиеся инертными по отношению к $TiCl_4$. Так $Al(C_2H_5)_3$, используемый в последней работе³⁵, содержал по анализу:

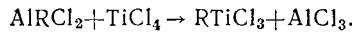
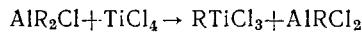
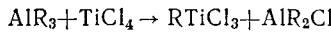


Наиболее чистые алюминийорганические соединения применялись Рохом с сотрудниками¹⁸.

Во всех цитируемых работах взаимодействие $TiCl_4$ и алюминийорганических соединений рассматривается как окислительно-восстановительная реакция. Это справедливо только в случае наличия гидрид-иона в алюминийорганическом соединении, когда действительно происходит восстановление титана и окисление гидрид-иона:



В остальных же случаях происходит обычная реакция алкилирования четыреххлористого титана с образованием титанорганических соединений:



Недавно была опубликована работа, посвященная изучению новой катализитической системы $AlR_3 + CrCl_3$ в реакции стереоспецифической полимеризации пропилена³⁶. Треххлористый хром обладает существенным преимуществом по сравнению с треххлористым титаном, так как является инертным по отношению к воздуху. Экспериментальные данные показывают, что комплексные катализаторы, полученные с $CrCl_3$, обладают меньшей активностью, но достаточно высокой стереоспецифичностью. В этой системе $Al(C_2H_5)_3$ оказался более активным компонентом катализатора полимеризации, чем одновременно исследуемый $Al(i-C_4H_9)_3$. В связи с приведенными выше данными ряда исследователей относительно высокой активности $TiCl_2$ при полимеризации этилена уместно отметить, что $CrCl_2$ оказался практически неактивным при поли-

меризации пропилена, что видно из следующих данных:

Соотношение CrCl ₂ /CrCl ₃	0,00	1,0	∞
% конвертн C ₃ H ₆	16,0	9,0	0,0

Активным катализатором полимеризации пропилена в высокомолекулярный твердый полимер оказался продукт взаимодействия Zn(C₂H₅)₂ и TiCl₄³⁷:



Наибольший процент превращения пропилена в маслообразный полимер достигался при эквимолекулярном отношении Zn(C₂H₅)₂/TiCl₄. При трехкратном молярном избытке Zn(C₂H₅)₂ образовывался с выходом 30% твердый полипропилен с т. пл. 150—158° и молекулярным весом 1,0—1,8 · 10⁴; при дальнейшем увеличении избытка Zn(C₂H₅)₂ выход твердого полимера заметно снижался. Авторы³⁷ установили также, что характер радикала в цинкорганическом соединении практически не оказывает влияния на активность образующейся катализитической системы.

Интересные данные были получены при исследовании влияния органических соединений нуклеофильного типа, способных взаимодействовать с обоими компонентами циглеровских катализаторов³⁸. Было изучено влияние электронодонорных добавок (триэтиламина, дифениламина, анилина и диметиланилина) при полимеризации пропилена с катализитической системой Al(C₂H₅)₃+TiCl₃ (молярное соотношение 3:1). Экспериментально было найдено, что присутствие определенного количества амина приводит к значительному увеличению молекулярного веса полипропилена.

Было установлено также и промоториющее действие аминов, приводящее к изменению соотношения скоростей элементарных процессов роста и обрыва цепей. В некоторых опытах, особенно при использовании галоидзамещенных аминов, наблюдалось увеличение общей скорости полимеризации. Предполагается, что электронная пара амина способна взаимодействовать с *d*-оболочкой TiCl₃ с образованием соответствующих связей, что должно отражаться на электронном состоянии адсорбированной металлоорганической молекулы, а, следовательно, и на энергии активной связи. Величина последней в значительной мере определяет скорость элементарных реакций роста и вероятность обрыва по активной связи.

Для более глубокого выяснения роли аминов следовало бы также исследовать взаимодействие их с AlR₃, что в рассмотренном исследовании не было сделано.

Прибавление небольших количеств дифениламина к металлоорганическому катализатору Al(C₂H₅)₃+TiCl₄ или Al(C₂H₅)₂Cl+TiCl₃ при полимеризации пентена-1 приводило к повышению выхода полимера. Однако увеличение количества дифениламина выше определенного, напротив, вызывало торможение реакции. Аналогичные явления вызывал толилмеркаптан³⁹.

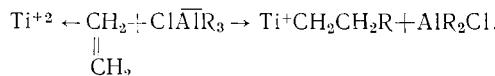
Известно, что алюминийалкилы образуют комплексы или координационные соединения с аминами⁴⁰, например, Me₃Al⁺·N⁺Me₃.

Вообще установлено, что AlR₃ легко образует координационные соединения с донорами электронов, поэтому можно с достаточной вероятностью считать, что первоначальной ступенью при взаимодействии AlR₃ с TiCl₄ является именно образование комплексов⁴¹ типа Cl₃Ti⁺·Al-R₃Cl или же Cl₂Ti⁺(ClAl-R₃)₂. Образовавшиеся комплексы затем разлагаются с разрывом связей Ti—Cl и Al—R.

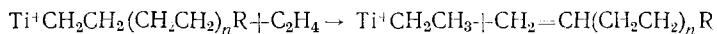
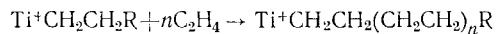
С точки зрения выявления природы каталитической активности комплексных металлоорганических катализаторов заслуживают внимания

экспериментальные данные⁴¹, показавшие, что активность твердых продуктов, образующихся при реакции AlR_3 с TiCl_4 , не уменьшается при высыпывании в вакууме.

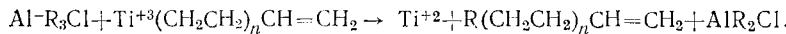
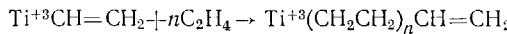
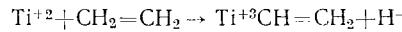
Эти твердые продукты имеют слоистую структуру, в которой слои хлора слегка изменены, вследствие частичной замены ионов хлора такими анионами, как $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ или $\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5$. Такие анионы образуются путем координации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ или $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ с ионами хлора, уже присутствующими в решетке. Предполагают, что молекулы этилена присоединяются к атомам титана, и затем адсорбированный олефин реагирует с комплексными анионами в решетке:



Рост цепи происходит далее за счет внедрения молекулы олефина по связи $\text{Ti}-\text{C}$. Механизм передачи цепи аналогичен предложенному Циглером⁴² для взаимодействия AlR_3 с C_2H_4 . Такой механизм приводит к образованию конечных групп в полимере R и $\text{C}=\text{CH}_2$, экспериментально найденных Натта с сотрудниками⁸⁰:



Можно предложить и другой механизм, который также описывает образование подобных концевых групп. В этом случае предполагается предварительное восстановление этилена двухвалентным титаном с образованием гидрид-иона, входящего в дальнейшем в решетку:



Оба механизма нуждаются в дальнейшем экспериментальном изучении.

Исследование полимеризации этилена в присутствии каталитического комплекса, образованного TiCl_4 и LiC_4H_9 или $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ⁴³ показало, что скорость полимеризации пропорциональна количеству TiCl_4 и не зависит от природы и количества алкилметалла. При значительном избытке $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ отмечалось известное задерживание реакции. Приводимый авторами этой работы механизм реакции, включающий предварительное образование трехвалентного алкилтитанового соединения с последующим разрывом связи $\text{Ti}-\text{C}$, не подтвержден экспериментальными данными.

Натта² считает, что комплексные металлоорганические катализаторы представляют собой особый тип катализаторов, так как во многих случаях они позволяют получать полимеры, имеющие строение, отличное от ранее известных полимеров, даже в случае атактических поли- α -олефинов. Действительно, исследование спектров в инфракрасной области показало, что новые полимеры α -олефинов имеют большую регулярность в структуре (в частности присоединение «голова к хвосту»), чем полимеры, полученные другими способами. Это различие Натта приписывает особым координационным связям, присущим катализаторам.

рам. Он считает, что больше не может быть сомнений в том, что активность лучших стереоспецифических катализаторов полимеризации α -олефинов связана с координационным действием атомов сильно электроположительного переходного металла, расположенных на поверхности твердой микрокристаллической фазы, которая способствует хемосорбции металлоорганических соединений.

Электроположительность атома переходного металла увеличивается по мере уменьшения его валентности; поэтому только низковалентные соединения переходных металлов могут действовать в координационном катализе анионного типа. Слабоэлектроположительные металлы (например Pt, Pd и др.) даже в низковалентном состоянии неактивны.

В пользу гипотезы координационного анионного катализа приводятся следующие аргументы:

1. Линейная регулярная структура макромолекул «голова к хвосту», образующаяся при полимеризации мономеров типа $\text{CH}_2=\text{CHR}$, может быть объяснена большей тенденцией группы CH_2 по сравнению с группой CHR давать карбанион, способный вступить в координационную связь с металлоорганическим комплексом.

2. Природа конечных групп в макромолекулах поли- α -олефинов характеризуется присутствием винилиденовых групп на одном конце цепи и алкильных групп, соответствующих нормальному насыщенному алкилу с тем же числом углеродных атомов, что и нормальная цепь олефинов, подвергающихся полимеризации, на другом конце⁴⁴.

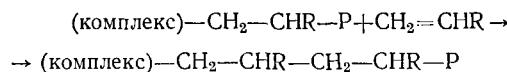
3. Присутствие в наиболее активных катализаторах, по крайней мере, двух различных металлов, сильно электроположительных и способных образовывать комплексы.

4. Большая катализитическая активность комплексов, содержащих ионы металлов с малым атомным радиусом и интенсивным местным электрическим полем: Be — ионный радиус 0,35 Å, Al — 0,51 Å, Li — 0,68 Å.

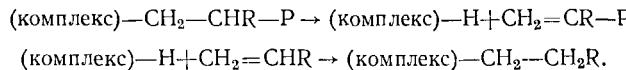
5. Электрическая проводимость ионного типа с миграцией групп, более богатых алкилами, к аноду, проявляемая растворами металлалкильных соединений (таких, как AlR_3) и их катализически активными растворимыми комплексами.

6. Различная реакционная способность мономеров, расположенная в обратном порядке по сравнению с катионной полимеризацией. Реакционная способность пропилена и бутилена ниже, чем этилена вследствие наличия группы CH_3 .

7. Природа роста цепи



и природа обрыва цепи, которая приводит к образованию винилиденовой связи посредством передачи гидрид-иона от группы CHR последней мономерной единицы к каталитическому комплексу, который может затем инициировать новую полимерную цепь:



Эта передача происходит тем легче, чем лучшим донором электронов является группа R. Этим можно объяснить более низкий молекулярный вес поли- α -олефинов по сравнению с полиэтиленом или полистиролом.

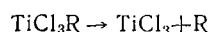
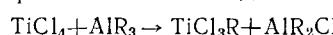
8. Тот факт, что молекулярный вес не снижается, в отличие от радикальной полимеризации, при проведении полимеризации в присутствии растворителей, способных поглощать свободные радикалы (например, кумол, изооктан и т. д.).

9. Постоянная во времени скорость полимеризации при использовании стабильных катализаторов. Твердый катализатор не расходуется в отличие от радикальных инициаторов.

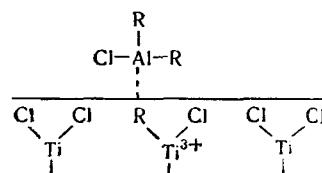
10. Уменьшение молекулярного веса при увеличении концентрации AlR_3 .

Полученные нами экспериментальные результаты^{13, 45} и имеющиеся в настоящее время литературные данные дают основание считать, что в стереоспецифической полимеризации α -олефинов на комплексных катализаторах определенную роль играют и радикальные процессы. Вообще, с нашей точки зрения, нельзя однозначно определить по какому механизму протекает весьма сложная реакция полимеризации в присутствии металлоорганических катализаторов.

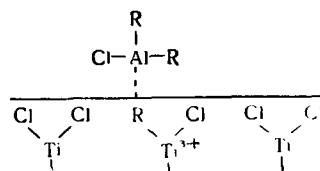
При взаимодействии компонентов катализатора типа Циглера вначале происходит алкилирование TiCl_4 , а затем гомолитический распад образовавшегося титанорганического соединения:



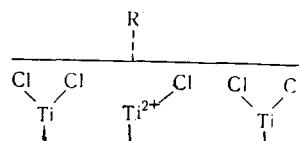
Выделившиеся радикалы рекомбинируются или диспропорционируют. Избыток AlR_3 , имеющийся в катализитической системе, адсорбируется на кристаллической поверхности TiCl_3 :



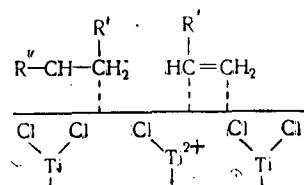
Далее между TiCl_3 и алюминийалкилом происходит обменная реакция:



Образовавшееся титанорганическое соединение распадается с образованием радикала, адсорбированного на поверхности:



Адсорбированные на поверхности радикалы будут иметь иные свойства по сравнению с обычными свободными радикалами. Не исключено, что именно эти радикалы и инициируют полимеризацию мономера, также адсорбированного на поверхности

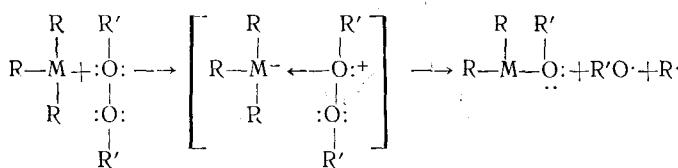


Определенный интерес представляет недавно опубликованная работа японских авторов, касающаяся сокаталитического действия кислородных соединений на полимеризацию виниловых мономеров, инициируемую металлоорганическими соединениями⁴⁶.

В этой работе экспериментально изучено влияние молекулярного кислорода, перекисей (органических и неорганических), солей серебра, меди и других сокатализаторов на каталитическую активность металлоорганических соединений бора, кадмия, цинка и алюминия. Показано, что поведение кислородных соединений связано с природой центрально-го атома металлоорганического соединения. В большей степени уско-ряющий эффект наблюдался при полимеризации, инициируемой три-этилбором.

Следует отметить, что молекулярный кислород в соответствующем количестве ускорял полимеризацию, но становился ингибитором, когда присутствовал в избытке. Эти результаты наводят на мысль, что молекулярный кислород может реагировать с металлоорганическими соединениями, образуя активные радикалы, которые инициируют полимеризацию. Избыток O_2 обрывает радикальную цепь таким же образом, как и при обычной радикальной полимеризации.

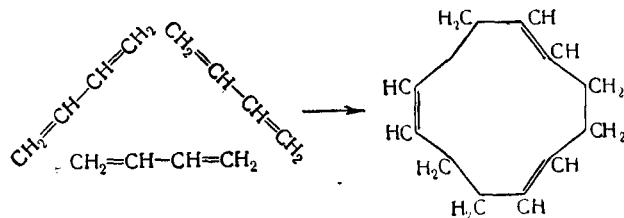
Авторы предлагают следующий механизм. Они считают описанную полимеризацию новым типом «редокс»-полимеризации. При взаимодействии металлоорганического соединения, например, с перекисью возможна реакция:



где М может быть Al или В. Образующиеся свободные радикалы инициируют полимеризацию.

Большой теоретический и практический интерес представляют экспериментальные данные, указывающие на исключительную избирательность действия металлоорганических катализаторов типа Циглера⁴⁷. Авторы показали, что катализатор, состоящий из $TiCl_4$ и AlR_2Cl , который полимеризует этилен в полиэтилен с высоким молекулярным весом, превращает бутадиен почти исключительно в один определенный олигомер.

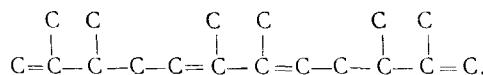
Выяснение структуры этого олигомера привело, однако, к гораздо более важному результату. Авторами было обнаружено, что катализатор полимеризации этилена вызывает циклизацию трех молекул бутадиена в кольцо и что олигомер представляет собой циклододекатриен-1,5,9:



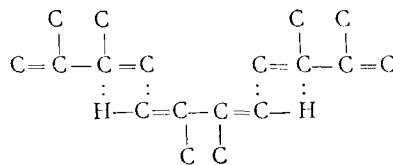
Процесс олигомеризации на указанных катализаторах протекает селективно с образованием определенного изомера. Так, $TiCl_4 + AlR_2Cl$ дает исключительно транс, транс, цис-циклододекатриен-1,5,9. Другой изомер циклододекатриена, например, транс, транс-циклодека-

триен-1,5,9, может быть синтезирован путем применения катализической системы $\text{CrCl}_3 + \text{AlR}_3$ или AlR_2H . Изучение циклизации бутадиена привело авторов к исследованию реакций металлоорганических комплексных катализаторов с другими конъюгированными диолефинами, такими, как изопрен, пиперилен и 2,3-диметилбутадиен-1,3. В ходе этого исследования был открыт новый тип механизма присоединения конъюгированных диолефиновых мономеров, который раньше не наблюдался.

Оказалось, что 2,3-диметилбутадиен-1,3 реагирует с хромовым катализатором, но продукт реакции не является гомологом циклодекатриена, а представляет собой тример диметилбутадиена с открытой целью. С помощью метода инфракрасной спектроскопии была установлена структура этого соединения:



Образование олигомера произошло посредством присоединения трупп $\text{H}-\text{C}=$ средней молекулы к двойным связям двух крайних молекул:



Такой механизм присоединения с переносом водорода при взаимодействии комплексных металлоорганических катализаторов с конъюгированными диолефинами до настоящего времени не наблюдался.

Картина становится более сложной в случае изопрена. Это соединение реагирует частично как бутадиен и частично как диметилбутадиен.

С точки зрения природы стереоспецифической полимеризации и выяснения условий ее реализации существенный интерес представляет полимеризация непредельных углеводородов в так называемых канальных соединениях⁴⁸. Поэтому, хотя это и несколько выходит за пределы темы статьи, обратим внимание на результаты полимеризации непредельных углеводородов в присутствии таких систем. Было установлено, что 2,3-диметилбутадиен-1,3 образует с тиомочевиной молекулярное канальное соединение, и в нем уже осуществляется полимеризация мономера. При этом скорость образования канального соединения и скорость самой полимеризации зависят от чистоты применяемых реагентов.

Полученные канальные полимеры представляли собой белые хлопья, которые при сушике на воздухе принимают серую окраску и имеют т. пл. = 175–225°. После продолжительной обработки водой полимер содержал ~2,5% S и 2,2% N. Таким образом было выяснено, что в реакции полимеризации принимает участие примерно каждая сотая молекула тиомочевины. Описаны также⁴⁹ пять высокомолекулярных кристаллических полимеров, которые были синтезированы методом облучения мономера, ориентированного в канальных комплексах мочевины. Это полибутадиен, поликарилонитрил, полиакролеин, поливинилхлорид и сополимер винилхлорида и акрилонитрила. Вообще канальная полимеризация была изучена на примере 13 различных соединений, и полученные при этом данные позволили авторам высказать мнение, что методом канальной полимеризации могут быть получены изотактические и синцитотактические полимеры. Особого внимания, с нашей точки зрения, заслуживает изучение возможности применения для полимеризации оптически активной мочевины. Возможно, что как и предполагали авторы цитируемой работы, таким образом удастся из оптически неактивных мономеров синтезировать оптически активные полимеры. Нужно заметить, что, к сожалению, за последние 3–4 года не было получено никаких новых данных в области канальной полимеризации и пока эти исследования не получили сколько-нибудь широкого развития.

В последние годы опубликован ряд исследований, посвященных стереоспецифической полимеризации непредельных соединений, содержащих полярные группы. Оказалось, что в определенных условиях возмож-

но осуществление стереоспецифической полимеризации разнообразных непредельных соединений не только ряда углеводородов. С помощью обычной катализитической системы $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_3$ в среде насыщенных углеводородов удается получить кристаллический стереорегулярный поливинилхлорид⁵⁰. При этом было показано, что для образования более устойчивых катализитических комплексов целесообразно применять некоторые комплексообразующие добавки, например, серный эфир, диоксан, амины.

4. РАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рассмотренные выше типичные циглеровские катализаторы нерастворимы в реакционной среде. В последние годы возрос интерес к изучению полностью растворимых катализаторов полимеризации.

Это объясняется тем, что сравнение катализитической активности гомогенных и гетерогенных катализаторов дает однозначный ответ на очень важный вопрос, зависит ли успех полимеризации от наличия твердой поверхности. До сих пор многие исследователи придерживаются мнения, что циглеровские катализаторы обязаны своей высокой активностью именно гетерогенности.

Кроме того, наличие твердой поверхности представляет наибольшую трудность при изучении механизма процесса. Изучение кинетики в гомогенной среде дает возможность избежать эту трудность.

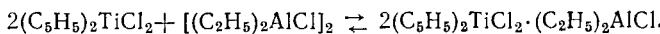
Полимеризация на растворимых катализаторах имеет также некоторые практические преимущества. Каждая ионная связь в растворимом комплексе может взаимодействовать с мономером и начинать рост полимерной цепи. В случае же гетерогенного катализатора активной является только небольшая часть его непосредственно на поверхности. В силу этого расход гомогенного катализатора гораздо меньше. Кроме того, не остается непрореагировавшего катализатора, загрязняющего полимер, а это значительно облегчает очистку полимера — очень трудоемкую стадию в процессе производства. В этом случае отсутствует также опасность дезактивации катализатора вследствие его обволакивания полимером.

Растворимые катализаторы дают гораздо более узкое молекулярно-весовое распределение в полимере, так как в ходе полимеризации количество катализатора остается относительно постоянным.

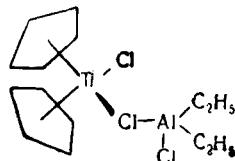
Натта⁵¹ и Бреслоу⁵² первыми сообщили о растворимых комплексных соединениях, которые образуются из $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ и алюминий-сроганических соединений и являются активными при полимеризации этилена в высокомолекулярные продукты.

Показано⁵³, что титан в растворимом комплексе находится в трехвалентном состоянии. Восстановление Ti^{4+} очевидно, включает три стадии: 1) образование комплекса между «сэндвичевым» дихлоридом и алкилалюминиевым соединением; 2) алкилирование «сэндвичевого» дихлорида и 3) гомолитический распад связи алкил — титан.

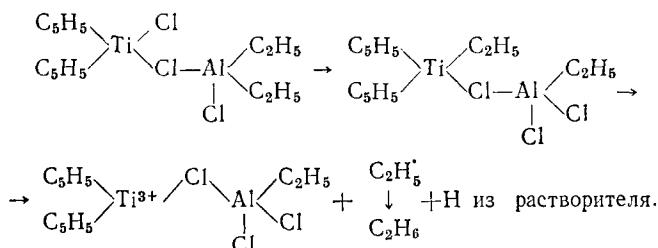
Первая стадия образования комплекса протекает очень быстро:



Одна из возможных структур комплекса:



Комплекс гораздо лучше растворим в углеводородах, чем исходное «сэндвичевое» соединение. Это говорит о том, что связь в комплексе ковалентна:



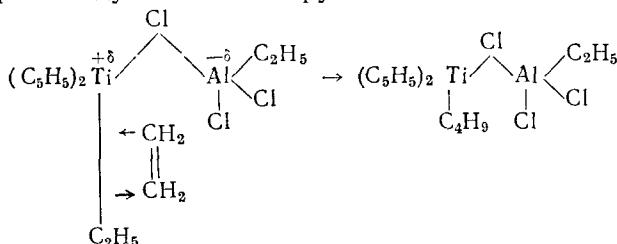
Вторая и третья стадии являются довольно сложными. Например, неясно, почему $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ очень быстро вызывает восстановление, а $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ — медленно. Очевидно, стабильность связи $\text{Ti}—\text{C}$ зависит от типа соединения, с которым происходит комплексообразование, или возможно, восстановление включает дикарбилирование, а $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ более сильный алкилирующий агент, чем $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Комплекс трехвалентного титана — очень плохой катализатор полимеризации этилена. Это согласуется с данными Натта⁵⁰ относительно комплекса, полученного с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Однако свежая смесь $(C_5H_5)_2TiCl_2$ и $Al(C_2H_5)_2Cl$ становится очень активным катализатором, если этилен содержит следы кислорода. Изменение цвета в последнем случае показывает совершенно определенно, что кислород приводит к образованию соединения четырехвалентного титана.

Таким образом, установлено, что для того чтобы данная растворимая катализическая система была высокоактивной, она должна содержать некоторое количество четырехвалентного титана. Однако не доказано еще, является ли присутствие Ti^{4+} единственным требованием или для высокой активности необходима смесь Ti^{4+} и Ti^{3+} .

Активной формой катализатора может являться соединение $(C_5H_5)_2Ti^{4+}C_2H_5Cl \cdot C_2H_5AlCl_2$ или продукт его взаимодействия с этиленом^{53, 54}. Рост полимерной цепи происходит путем внедрения молекулы мономера между алкильной группой и Ti:



Первая стадия в полимеризации, очевидно, включает образование π -комплекса между титаном и олефином. Все координационные возможности алюминия уже исчерпаны и поэтому образование комплекса олефина с AlR_3 маловероятно. Функция AlR_3 сводится к алкилированию Ti и последующему перераспределению электронов, увеличивающему способность Ti к комплексообразованию.

Вторая стадия — переход этильной группы (или длинной алкильной цепи в растущем полимере) к этилену и образование новой титан-углеродной связи. Рост цепи на атоме титана представляется тем более вероятным, что известны каталитические системы полимеризации, включающие только соединения Ti. Так, продукты облучения $TiCl_4$ сами по себе вызывают полимеризацию этилена с образованием высокомолекулярного продукта⁵⁵.

AlR_3 может быть с успехом заменен другими восстанавливающими агентами, вплоть до алкилов щелочных металлов^{56–59}. Однако, необходимы дополнительные доказательства этой точки зрения.

Соединения Ti (или другого переходного металла) низшей валентности приводят к реализации более стабильной связи металл — углерод. Это в свою очередь увеличивает время жизни активных центров, и, следовательно, приводит к получению полимеров с большим молекулярным весом.

С другой стороны, как следует из сказанного выше, образование высокоактивного катализатора предполагает наличие некоторого количества Ti^{4+} . Это было подтверждено изучением кинетики полимеризации этилена на каталитической системе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ⁶⁰. Процесс инициирования цепи включает быструю реакцию компонентов катализатора с образованием неактивного комплекса, который затем преобразуется в комплекс, обладающий каталитической активностью. Этот процесс протекает уже с измеримой скоростью. Константа скорости инициирования зависит от соотношения Al/Ti , причем с увеличением последнего инициирование протекает медленнее.

Можно представить три типа структур для активного комплекса, отличающихся, главным образом, положением алкильных групп, связанных с ростом полимерной цепи: 1) алкильные группы связывают мостиком Ti и Al; 2) алкильные группы связаны только с Ti; 3) алкильные группы связаны только с Al.

Наиболее правильно отдать предпочтение двум первым возможностям, так как, на что уже обращалось внимание в разделе 2, известны каталитические системы, состоящие только из соединений Ti, например: CH_3TiCl_3 , $\text{CH}_3\text{TiCl}_3 - \text{TiCl}_3$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{TiCl}_4$ и другие. Функция AlR_3 заключается в алкилировании Ti^{4+} . Кроме того, AlR_3 действует как Льюисовская кислота, создавая дефицит электронов у Ti и способствуя тем самым комплексообразованию Ti с этиленом.

Стадия роста полимерной цепи включает образование комплекса за счет перекрывания π -электронов этилена с $3d$ -орбитами Ti. За этим следует сдвиг алкильной группы от Ti к C_2H_4 и превращение связи последнего с Ti в σ -связь. Все это соответствует ранее рассмотренному механизму⁵³. Общая энергия активации реакции полимеризации этилена с каталитической системой $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ оказалась равной 11,75 ккал/моль.

Показано, что в среднем каждая мстильная группа, участвующая в инициировании полимерной цепи, дает одну полимерную молекулу. Число полимерных молекул, образующихся на $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, обычно больше единицы, причем оно возрастает с увеличением соотношения Al/Ti . Таким образом, очевидно, что Ti^{4+} до своего восстановления до Ti^{3+} при гомолитическом распаде связи Ti—C участвует в инициировании и росте более, чем одной макромолекулы. Комpleксы трехвалентного титана не являются катализаторами полимеризации этилена при комнатной температуре и атмосферном давлении.

При работе с комплексом, содержащим меченный углеродный атом C^{14} , было установлено, что при распаде связи Ti—C происходит диспропорционирование, а не рекомбинация образующихся алкильных радикалов.

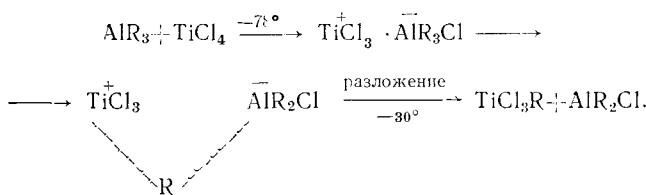
В табл. 3 приведены основные свойства полиэтилена, полученного с растворимой каталитической системой $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Свойства полиэтилена, полученного на гетерогенном циглеровском катализаторе, даны для сравнения.

Из табл. 3 видно, что растворимый катализатор образует высоко-линейный полимер с более высокой температурой плавления и значительно более узким молекулярно-весовым распределением.

В свете рассмотренных выше работ по растворимым комплексам можно сделать вывод, что наличие твердой поверхности не является обязательным условием катализитической полимеризации этилена с образованием высокомолекулярного полимера.

При исследовании растворимой катализитической системы $C_5H_5TiCl_3$ и AlR_3 в полимеризации этилена⁶¹ было найдено, что катализатор активен только в случае добавки некоторого количества HCl . Очевидно, это связано с рассмотренными выше данными относительно роли электрофильных реагентов в формировании активного металлоорганического катализатора. Полиэтилен, полученный с указанной катализитической системой, по своим свойствам практически не отличается от полимера, синтезированного с применением обычных циглеровских катализаторов.

Известны также растворимые комплексы $TiCl_4$ и AlR_3 , образованные при низких температурах⁶². Считается, что образование растворимого комплекса происходит путем присоединения атома хлора к алюминийалкилу:



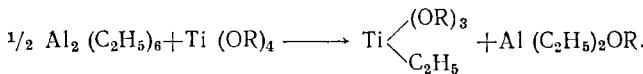
При разложении комплекса разрушается стабильная связь $Al-C$ и образуется менее прочная $-Ti-C$.

В этих условиях с растворимым катализитическим комплексом $Al(i-C_4H_9)_3 + TiCl_4$ наблюдается довольно постоянная скорость полимеризации этилена. Любопытно, что определение валентного состояния Ti в растворимом комплексе при -78° показало наличие $\sim 90\% Ti^{4+}$. Частичное восстановление могло произойти за счет присутствия небольших количеств гидрида в алюминийалкиле. Экспериментально показано, что нет необходимости весь процесс полимеризации вести при низкой температуре, обеспечивающей достаточную стабильность образовавшегося при этой температуре растворимого комплекса. Низкая температура должна быть только в начале реакции полимеризации, а после того, как на всех катализитических центрах начался рост цепи (зрительно это наблюдается по исчезновению темно-красного цвета реакционной среды), полимеризация с успехом продолжается и при комнатной температуре. Полученный таким образом полиэтилен характеризовался температурой плавления 128—130° и кристалличностью — 80%. Пропилен при -75° или не полимеризовался вовсе, или появлялись лишь следы полимера, но при более высокой температуре — 20—30° образовывался полимер. Авторами работы⁶² полученный продукт не был охарактеризован. Тем не менее полимеризация пропилена с растворимыми катализитическими комплексами представляет очень большой интерес для расширения наших представлений в области природы стереоспецифического катализа и роли в нем поверхностных явлений.

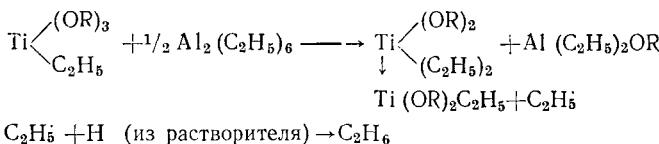
ТАБЛИЦА 3

Свойства полиэтилена	Растворимый катализатор	Циглеровский катализатор
Характеристическая вязкость	2,3	2,3
Температура плавления, °C	137	132
Степень кристалличности, %	85	79
\bar{M}_w/\bar{M}_n	3,6	7,0
Метильные группы, %	0,05	0,86
Винильные группы, %	0,036	0,044
Винилиденовые группы, %	0,006	0,007

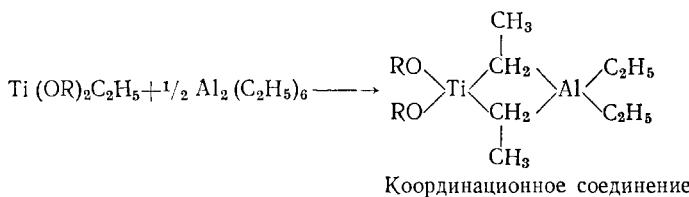
При изучении кинетики полимеризации этилена в присутствии AlR_3 и втор.-бутилтитаната⁶³ было установлено, что наиболее активный катализатор образуется при соотношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ /титанат, равном 3 : 1. Авторы объясняют этот факт тем, что взаимодействие между компонентами катализатора происходит следующим образом:



Образование нерастворимого титанита $\text{Ti}(\text{OR})_3$ не наблюдалось, катализическая система все время оставалась гомогенной:



Далее алкилтитанит вступает в координационную связь с третьей молекулой алкилалюминия



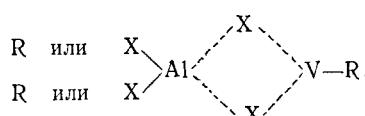
Образующееся координационное соединение — активный катализический комплекс с электронодефицитными связями, что является общей особенностью для катализических систем подобного типа. Ингибирование реакции галоидалкилами, спиртами и другими полярными молекулами объясняется их взаимодействием с активным комплексом и разрушением последнего.

Авторы⁶³ утверждают, правда без каких-либо доказательств, что такого рода гомогенные соединения с координационными связями могут вести себя как гетерогенные катализаторы, применяемые в реакциях стереоспецифической полимеризации.

Однако Натта⁶⁴ установил, что катализитический комплекс $\text{Ti(OR)}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, активный при полимеризации этилена, не катализирует полимеризацию пропилена. По нашему мнению, это связано с тем, что не были найдены такие условия реакции (температура, давление и т. д.), при которых становится осуществимой полимеризация пропилена.

По данным^{65, 66} вместо TiCl_4 при образовании активного катализитического комплекса для полимеризации этилена может быть использован хлористый ванадий. Катализитический комплекс образовывался при взаимодействии AlV_3 , алюминийорганического соединения $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ или $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ и хлористого ванадия в среде циклогексана.

Образующемуся растворимому катализитическому комплексу приписывается следующая структура:



где X — галоид, R — арильный или алкильный радикал.

Полярографическим анализом было установлено, что ванадий в катализитическом комплексе находится в двухвалентном состоянии. Указы-

вается, что функция AlR_3 при формировании катализитического комплекса заключается в восстановлении ванадия до двухвалентного состояния и алкилировании его для получения активной формы катализатора RVX. Эти данные хорошо соответствуют приведенным выше наблюдениям при полимеризации этилена с AlR_3 и галогенидами титана¹⁴. Роль AlBr_3 сводится к растворению активной ванадиевой части комплекса и ее стабилизации. Кроме того, AlBr_3 препятствует дальнейшему восстановлению ванадия. Полимеризация этилена с ванадиевым катализитическим комплексом проводилась при атмосферном давлении и температуре 60°. Полученный полиэтилен характеризовался высокой линейностью (одна метильная группа на 1000 С) и малым содержанием двойных связей (менее одной связи $\text{C}=\text{C}$ на 5000 С). Пропилен и другие α -олефины на этом катализаторе не полимеризуются.

Для выяснения истинной природы активных центров полимеризации на металлоорганических комплексных катализаторах Натта⁶⁷ с сотрудниками выделили в чистом виде три комплекса, содержащие титан и алюминий, с общей формулой $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlR}_1\text{R}_2$, где R_1 и R_2 — атомы хлора или этильные группы. В табл. 4 приведены их некоторые физические свойства.

Все комплексы хорошо растворимы в ароматических углеводородах и кристаллизуются из *n*-гептана.

Изучение химических свойств этих соединений и рентгеновские исследования их решетчатой структуры позволили авторам сделать вывод, что два цикlopентадиенильных ядра связаны с атомом титана, в то время как последний связан с алюминием через два мостиковых атома хлора. Наличие хлорных мостиков было также подтверждено реакцией с триметиламином.

Все три комплекса инициируют полимеризацию этилена с образованием полимеров высокого молекулярного веса. Однако комплекс, не содержащий алкильную группу, проявляет чрезвычайно низкую активность. В случае комплексов, содержащих этильные группы, с помощью меченых C^{14} алкильных групп было найдено, что каждая полимерная цепь содержит одну этильную группу, первоначально присутствующую в комплексе. С другой стороны, в случае комплекса, содержащего четыре атома хлора в молекуле $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$, с помощью меченых цикlopентадиенильных групп было установлено присутствие этих групп в полимерных цепях. Следовательно, полимеризация этилена на указанных комплексах протекает по анионному координационному механизму путем внедрения мономерных молекул по металлоорганической связи $\text{Al}-\text{C}$ или $\text{Ti}-\text{C}$.

С уменьшением числа алкильных групп в комплексах повышается их катионная активность, и они становятся способными инициировать стереоспецифическую полимеризацию виниловых эфиров⁶⁸. Комплекс $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ является примером катализатора, способного инициировать стереоспецифическую полимеризацию по двум различным механизмам, катионному и анионному, в зависимости от способности мономеров полимеризоваться по тому или другому механизму.

Путем взаимодействия $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$ в бензоле при 80° с избытком $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ был получен кристаллический продукт красного цвета, хорошо растворимый в ароматических углеводородах и плавящийся

ТАБЛИЦА 4

Комплекс	Т. пл.	Магнитный момент*
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	126—130	1,70
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}$	88—92	1,57
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$	155—160	1,72

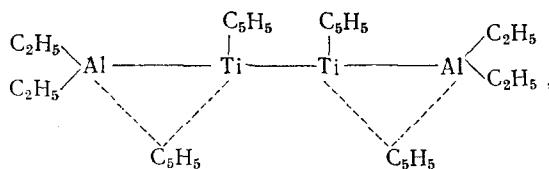
* Трехвалентный титан обладает одним не спаренным электроном на *d*-орбитах, и это является причиной парамагнитных свойств комплексов.

путем кристаллизации из растворов

и кристаллизуются из *n*-гептана.

Все комплексы хорошо растворимы в ароматических углеводородах

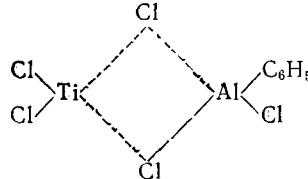
(с разложением) при 169—171°. Результаты химического анализа и определение молекулярного веса полученного соединения привели к формуле $[(C_5H_5)_2TiAl(C_2H_5)_2]_2$ ⁶⁹, в которой два цикlopентадиенильных ядра связаны с атомом титана. Рентгеновское исследование показало наличие двух типов цикlopентадиенильных групп в данном соединении: две из них, принадлежащие к первому типу, связаны с атомами Ti посредством σ,π -связей, а две другие связаны с Al σ,σ -связями. Положение последних двух цикlopентадиенильных групп наводит на мысль, что они могут быть связаны мостиком как с Ti, так и с Al и кроме того, π -связями с Ti. Комплекс обладает диамагнитными свойствами вследствие наличия связи Ti—Ti. Каждый атом Ti, кроме того, отдает электронную пару атому Al, образуя дативную связь Ti—Al.



Трехцентровые электронодефицитные связи обозначены пунктиром.

Комплекс является катализатором полимеризации этилена до высокомолекулярных продуктов, а в сочетании с α - $TiCl_3$ образует катализическую систему, инициирующую высокостереоспецифическую полимеризацию пропилена (полипропилен содержит гораздо больше изотанических макромолекул высокого молекулярного веса, чем в случае обычной катализитической системы $Al(C_2H_5)_3 + \alpha-TiCl_3$). Более высокая стереоспецифичность и более высокая степень полимеризации может быть приписана тому, что в данном случае в большей степени ограничен перенос цепи между растущей полимерной цепью и алкильными группами, присутствующими в катализитической системе.

Был также получен комплекс общей формулы $Al_2TiCl_8C_6H_5$ ⁷⁰ при реакции между $TiCl_4$, $AlCl_3$, Al и бензolem при нагревании до 80° в течение 7 часов. Этот комплекс плавится при 110—115° (с разложением), хорошо растворяется в бензole и толуоле и слабо в алифатических углеводородах, в присутствии кислорода и влаги воздуха дает HCl и фенол, а с водой в отсутствие кислорода дает бензол. Это свидетельствует о том, что фенильная группа связана с металлом посредством σ -связи. Путем разложения комплекса разбавленной HCl и титрования сульфатом железа было установлено, что титан находится в трехвалентном состоянии. При обработке комплекса при комнатной температуре соединениями, содержащими свободную электронную пару, такими как тетрагидрофуран, дибутиловый эфир, пиридин или триметиламин, наблюдалось исчезновение одной молекулы $AlCl_3$. Это находится в соответствии с формулой комплекса типа: $[AlTiCl_5C_6H_5] \cdot AlCl_3$:

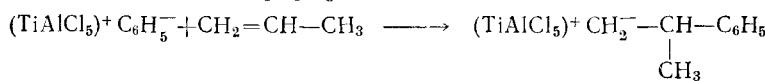


Комплекс $[AlTiCl_5C_6H_5] \cdot AlCl_3$, сuspendedированный в гептане, катализирует полимеризацию этилена, образуя наряду с кристаллическими полимерами высокого молекулярного веса низкомолекулярные фракции.

Твердый микрокристаллический комплекс $AlTiCl_5C_6H_5$ полимеризует этилен большей скоростью, чем вышеуказанный $[AlTiCl_5C_6H_5] \cdot AlCl_3$. При этом получаются полимеры только высокого молекулярного веса. Комплекс является катализитически активным и в случае полимеризации

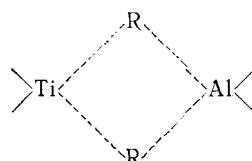
пропилена. Образующийся полипропилен содержит изотактические, стереоблочные и атактические фракции.

Предлагается следующий механизм роста полимерной цепи в присутствии комплекса $\text{AlTiCl}_5\text{C}_6\text{H}_5$:

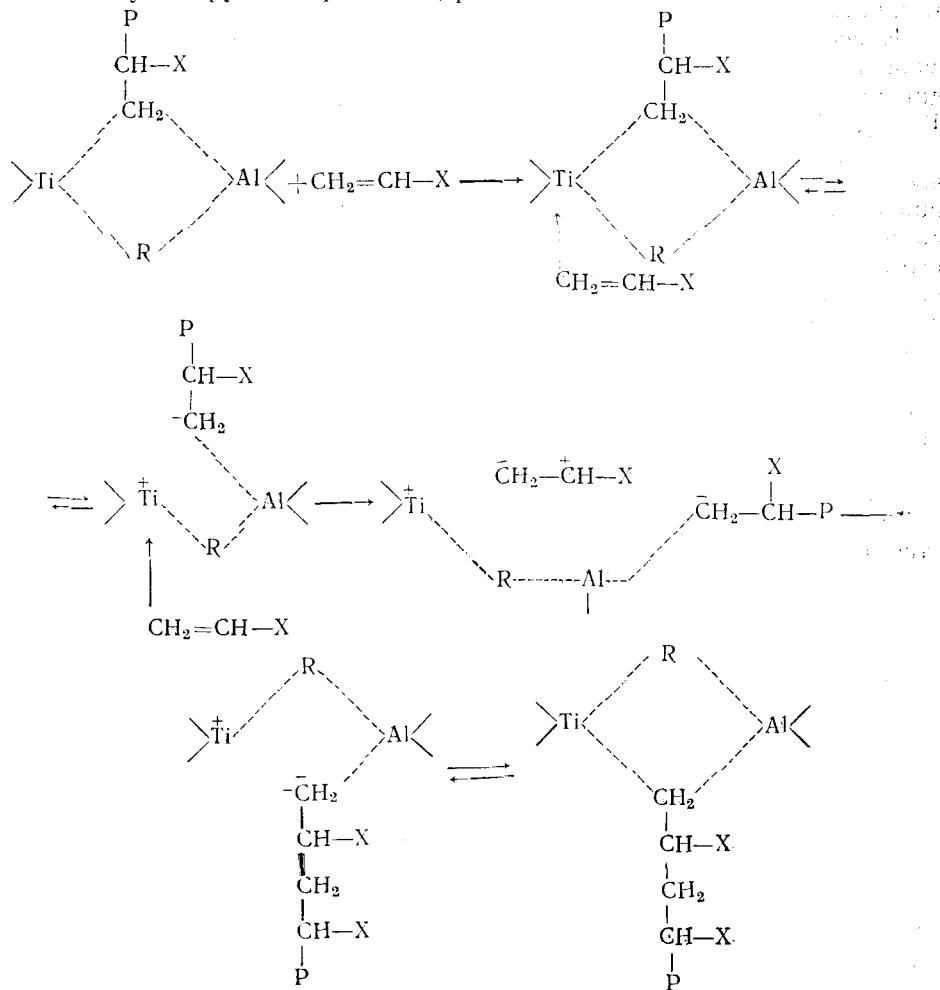


Спектроскопический анализ в инфракрасной области подтвердил наличие в полимерных цепях фенильных групп.

Из рассмотренного выше можно сделать определенный вывод: все активные катализаторы полимеризации представляют собой электродефицитные металлоорганические комплексы, содержащие в своих молекулах, по крайней мере, два атома металла, а полимеризация происходит путем внедрения молекул мономера в мостик, образованный алкильными группами между Ti и Al посредством трехцентровых связей:



В таком случае трудно определить, растет ли цепь на Ti или на Al.



Первая стадия присоединения мономера к комплексу обусловлена высокой электронной плотностью двойной связи и дефицитом электронов у комплекса переходного металла.

Однако до сих пор остается нерешенным вопрос о валентности переходного металла в активной форме каталитического комплекса. Одни исследователи⁴³ считают, что катализатор обязан своей активностью трехвалентному титану; другие¹⁴ приводят экспериментальные данные, показывающие, что наиболее активным валентным состоянием титана при образовании каталитического комплекса является Ti^{2+} ; третий⁵³ указывает на необходимость присутствия гетеровалентного титана (смеси Ti^{3+} и Ti^{4+}).

Все же очевидно, что ответственным за каталитическую активность является не валентное состояние титана, а наличие мостиковой электронодефицитной связи между Ti и Al . Валентное состояние переходного металла оказывает существенное влияние на стабильность связи металл — углерод. Понижение валентности приводит к образованию более стабильной связи⁷¹ и, следовательно, удлинению жизни активных центров.

В настоящее время установлено, что даже стереоспецифическая полимеризация, за исключением полимеризации α -олефинов, не обязательно связана с наличием твердой фазы. Так, были получены изотактические и синдиотактические полимеры из диолефинов на растворимых катализаторах, являющихся продуктом реакции между хромацетилацетонатом и AlR_3 ⁷².

Известны также растворимые катализаторы для стереоспецифической полимеризации алкилвиниловых эфиров⁶⁸. Это соединения, обладающие слабой катионной активностью, такие как $(AlClR_2)_2$, $TiCl_2(OR)_2$, продукт взаимодействия $(C_5H_5)TiCl_2$ и AlR_3 и другие.

Когда мономер содержит две группы, богатые электронами (две двойные связи в диолефинах или одна двойная связь и один кислород со свободной парой электронов в случае виниловых эфиров), то при присоединении мономера к растущей полимерной цепи происходит его ассоциация с электрондефицитным катализатором, даже если катализатор не содержит гетерогенной фазы, способной адсорбировать мономер. Этим объясняется стереоспецифичность процесса, осуществляющегося на растворимых катализитических комплексах.

При каталитической гомогенной полимеризации метилметакрилата с бутиллитием или другими литийорганическими соединениями также были получены полимеры регулярной структуры (температура реакции -50 — 80°)⁷³. Оказалось, что на стереоспецифичность полимера существенное влияние оказывает характер реакционной среды. Так, в случае слабо сольватирующего растворителя (толуол или гексан) образуется изотактический полиметилметакрилат, а в среде пиридина получается синдиотактический полимер. В растворителях со средней сольватирующей способностью образуется стереоблокполимер.

Как оказалось, для стереоспецифической полимеризации метилметакрилата можно использовать не только литийорганические соедине-

ТАБЛИЦА 5

Свойства полимеров метилметакрилата

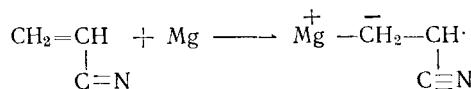
Тип растворителя	Свойства полимера		Плотность полимера при 30° (аморф.), g/cm^3	Предполагаемая конформация цепи
	Т. стеклования, $^\circ C$	Т. пл., $^\circ C$		
Сильно сольватирующий	115	>200	1,19	Изотактическая
Слабо сольватирующий	45	160	1,22	Синдиотактическая
Средне сольватирующий	60—95	170	1,20—1,22	Стереоблокполимер

ния, например, флюорениллитий, но и другие явно гомогенные катализические системы⁷⁴. Были получены различные типы стереорегулярных полимеров в среде растворителей с различной сольватирующей способностью.

5. РОЛЬ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ МОНОМЕРА В ФОРМИРОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Проведенные в последние годы советскими исследователями работы доказали роль предварительной упорядоченности мономера в формировании микроструктуры полимерной цепи. С помощью впервые примененного для реакции полимеризации метода молекулярных пучков была исследована инициирующая способность некоторых металлов в молекулярных смесях с мономерами⁷⁵. Экспериментальное исследование показало, что в молекулярных смесях металлического магния с рядом мономеров (акрилонитрилом, метилметакрилатом, метилакрилатом) происходит быстрая низкотемпературная полимеризация их в твердом состоянии.

Полимеризация акрилонитрила в присутствии Mg в замороженной молекулярной смеси изучалась с помощью электронного парамагнитного резонанса⁷⁶. Было показано, что полимеризация в этой системе происходит по радикальному механизму. Образование радикалов, как предполагают авторы, осуществляется при взаимодействии паров мономера и Mg по реакции:



Эти радикалы вместе с избытком мономера конденсируются на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, и инициируют полимеризацию в замороженной смеси. Однако, с нашей точки зрения, это предположение еще не подкреплено достаточным количеством экспериментальных данных и механизм этой весьма интересной реакции должен служить объектом дальнейших исследований. Особенного внимания заслуживает тот факт, что полученный этим методом полиметилметакрилат имеет изотактическую структуру. До сих пор было известно, что при обычной радикальной полимеризации удается получать из метилметакрилата только синдиотактический полимер.

Интересные данные были получены также при изучении полимеризации стирола на катализаторе $\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_3$ с помощью метода молекулярных пучков⁷⁷. Оказалось, что TiCl_3 , не являющийся в обычном состоянии катализатором полимеризации виниловых соединений, будучи диспергирован в исходном полистироле, инициирует быстро идущий процесс полимеризации, приводящий к образованию нестереорегулярного полимера. При совместной конденсации молекулярных пучков стирола, TiCl_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и растворителя также протекает быстрая нестереоспецифическая полимеризация, как и в отсутствие $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Это, очевидно, объясняется большой скоростью нестереоспецифической полимеризации стирола TiCl_3 , которая значительно превосходит скорость образования каталитического комплекса $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Авторы этой работы предполагают, что скорость полимеризации на этих комплексах при низких температурах очень мала. Медленная стереоспецифическая полимеризация стирола протекает лишь тогда, когда мономер введен в реакцию после формирования кристаллов TiCl_3 . Была изучена также низкотемпературная полимеризация стирола с катализитической системой $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ с помощью разработан-

ного авторами⁷⁷ оригинального метода микроскопического наблюдения за процессом полимеризации в стеклянном капилляре. Было показано, что стереоспецифическая полимеризация возможна лишь в том случае, если взаимодействие между $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 с образованием и кристаллизацией TiCl_3 происходит в отсутствие мономера. В этом случае кристаллы TiCl_3 успевают сформироваться и тем самым утратить способность инициирования быстро идущей реакции нестереоспецифической полимеризации.

Роль дефектных кристаллических структур в процессах инициирования полимеризации наблюдалась также на примере полимеризации кристаллических солей акриловой и метакриловой кислот⁷⁸. При изучении систем акрилат натрия — LiCl и акрилат натрия — MgCl_2 было найдено, что быстрая полимеризация акрилата начинается при добавлении 50% раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воде в количестве, достаточном лишь для увлажнения кристаллов. Процесс полимеризации обусловлен в данном случае гетерогенной реакцией обмена между солями, протекающей в момент увлажнения смеси.

В результате этой реакции возникает новая кристаллическая фаза NaCl , которая образует неравновесные кристаллизационные контакты с кристаллами мономерной соли. Центрами инициирования, по мнению авторов, служат дефекты в кристаллической структуре, возникающие по месту контактов, например, «лишние» ионы, застрявшие в решетке мономера.

Эффективное инициирование полимеризации кристаллических акрилатов и метакрилатов происходит также при механическом диспергировании этих солей. В данном случае дефекты в структуре мономера создаются механическим путем.

Была осуществлена полимеризация целого ряда мономеров (стирола, метилметакрилата) в условиях интенсивного механического измельчения неорганических веществ (кварца, графита, хлористого натрия), которые в обычном состоянии катализаторами полимеризации не являются⁷⁹. При механическом диспергировании происходит непрерывное раскалывание частиц измельчаемого вещества с образованием новой твердой поверхности, свободной в первый момент от адсорбционных слоев и в силу этого обладающей значительной реакционной способностью.

Интересно отметить, что при дроблении кварца происходит не только инициирование полимеризации, но и химическая прививка образующегося полимера к SiO_2 . Это нетрудно себе представить, если иметь в виду, что при диспергировании кварца возникают радикалы типа $\text{Si}-\text{O}$ — или Si — и может происходить внедрение неорганического вещества в образующийся полимер.

Авторы считают, что механизм полимеризации на обнаженных твердых поверхностях неорганических веществ зависит от характера химических связей в диспергируемом материале и природы мономера. Так, полимеризация стирола при дроблении NaCl имеет, очевидно, ионный характер, а полимеризация стирола на кварце протекает с участием свободных радикалов (существование свободных радикалов при диспергировании кварца было доказано экспериментально).

Во всех случаях применения в качестве инициаторов полимеризации диспергированных неорганических веществ наблюдались относительно невысокие молекулярные веса образующихся полимеров (порядка 20 000—30 000). Это, по мнению авторов, связано с тем, что концентрация активных центров, инициирующих полимеризацию, довольно велика. В силу этого резко возрастает роль фактора рекомбинации и диспропорционирования растущих полимерных радикалов. Другой причиной является протекание наряду с полимеризацией процесса деструкции образующихся полимерных цепей.

Рассмотренные в настоящей статье экспериментальные данные и развивающиеся на их основе теоретические представления характеризуют с одной стороны еще далеко не полностью использованные возможности комплексных металлоорганических катализаторов полимеризации, а с другой большое количество неясных вопросов, связанных с механизмом стереоспецифической полимеризации. Можно надеяться, что в ближайшие годы мы будем свидетелями новых успехов в области применения комплексных катализаторов для полимеризации непредельных соединений различных классов и строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Мозевичкий, Усп. химии, **28**, 466 (1959).
2. G. Natta, Introductory Lecture «International Symposium on the Chemistry of the coordination compounds». Supplemento «La Ricerca Scientifica», Roma, 1958.
3. G. Natta, Chim. e Ind., **38**, 751 (1956).
4. H. Hisch, V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **25**, 245 (1957).
5. Я. К. Сыркин, Усп. химии, **28**, 903 (1959).
6. E. Bonitz, Ber., **88**, 742 (1955).
7. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Усп. химии, **25**, 921 (1956).
8. C. Beerman, H. Bestian, Angew. Chem., **19**, 618 (1959).
9. M. Croeneweg, Ztschr. Phys. Chem., **18**, 147 (1958).
10. K. Ziegler, Доклад на годичном заседании Общ. химиков в ГДР, Лейпциг, 1958 г.
11. A. Orzechowski, J. Polymer Sci., **34**, 65 (1959).
12. D. Breslow, N. Newburg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5072 (1957).
13. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Г. Сидорова, ДАН, **128**, 732 (1959).
14. D. Ludlum, A. Anderson, C. Ashby, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1380 (1958).
15. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, Труды по химии и химической технологии, г. Горький, **1958**, № 3, 654.
16. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, В. С. Эглис, там же, **1958** № 3, 659.
17. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **94**, 249 (1954).
18. M. Roha, L. C. Kreider, M. R. Frederick, W. L. Beebe, J. Polymer Sci., **38**, 51 (1959).
19. G. Natta, Macromol. Chem., **16**, 213 (1955).
20. K. Ziegler, E. Holskamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem., **67**, 541 (1955).
21. H. Friedlander, K. Oita, Ind. Eng. Chem., **49**, 1885 (1957).
22. C. Nenitescu, H. Ciresica, A. Huch, Angew. Chem., **68**, 438 (1956).
23. G. Natta, P. Rino, G. Mazzanti, P. Longi, Gaz. Chim. Ital., **87**, 549 (1957).
24. Feldman, Кинетика восстановления $TiCl_4$ триизобутиламонием, докл. на 131 собрании Амер. хим. общества, Флорида, апрель 1957 г.
25. E. Eirich, H. Mark, Kunststoffe Plastics, **3**, 136 (1956).
26. R. Helden, A. Bickel, E. Кооутап, Tetrahedron Letters, **12**, 18 (1959).
27. R. Helden, H. Вгаэндлин, A. Bickel, E. Кооутап, там же, **12**, 24 (1959).
28. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, И. М. Толчинский. Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 375.
29. K. Fukui и другие, J. Polymer Sci., **37**, 341 (1959).
30. K. Fukui и другие, там же, **37**, 353 (1959).
31. E. Duck, Discussion at the Nottingham High-Polymer Conference, J. Polymer Sci., **34**, 86 (1959).
32. Е. П. Тепеницына, М. И. Фарберов, А. М. Кутыни, Г. С. Левская, Высокомол. соед., **1**, 1148 (1959).
33. А. Г. Позамантир, А. А. Коротков, И. С. Лишанский, Там же, **1**, 1207 (1959).
34. A. Malatesta, Canad. J. Chem., **37**, 1176 (1959).
35. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, Высокомол. соед., **1**, 900 (1959).
36. J. Gillespie, J. Fordham, Ind. Eng. Chem., **51**, 1365 (1959).
37. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, В. С. Эглис, ЖХХ, **28**, 1623 (1958).
38. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Л. А. Савельев, Высокомол. соед., **1**, 1691 (1959).
39. А. А. Коротков, И. С. Лишанский, Л. С. Семёнова, Там же, **1**, 1821 (1959).
40. Coates, Organo-metallic Compounds, London, 1956.
41. M. Cooper, J. Rose, J. Chem. Soc., **1959**, 795.
42. K. Ziegler, Angew. Chem., **64**, 323 (1952).

43. J. Gowen, B. Ford, J. Chem. Soc., **1958**, 1149.
44. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti и др., Chim. e Ind., **39**, 19 (1957).
45. Л. Г. Сидорова, Исследование реакции полимеризации пропилена с катализитической системой $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{TiCl}_4$ диссертация, ИНХС АН СССР, 1959.
46. J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Shiotani, J. Polymer Sci., **40**, 237 (1959).
47. G. Wilke, Angew. Chem., **17**, 558 (1959).
48. H. Clasen, Ztschr. Electrochem., **60**, 982 (1956).
49. D. White, J. Brown, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5671 (1960).
50. Б. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомол. соед., **1**, 1403 (1959).
51. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2975 (1957).
52. D. Breslow, бельг. пат. 551283 (1957); Ам. пат. 2827446 (1958).
53. D. Breslow, N. Newburg, J. Am. Chem. Soc., **81**, 81 (1959).
54. D. Breslow, W. Long, N. Newburg, Rubber & Plast. Age, **41**, 153 (1960).
55. A. Gilchrist, J. Polymer Sci., **34**, 49 (1959).
56. A. Zilkha, N. Calderon, Chem. Educ., **35**, 344 (1958).
57. A. Zilkha, N. Calderon, M. Frankel, J. Polymer Sci., **33**, 141 (1958).
58. A. Zilkha, A. Ottolenghi, M. Frankel, Там же, **39**, 347 (1959).
59. A. Zilkha, N. Calderon, A. Ottolenghi, M. Frankel, Там же, **40**, 149 (1959).
60. J. Chien, J. Am. Chem. Soc., **81**, 86 (1959).
61. A. Drucker, J. Daniel, J. Polymer Sci., **37**, 553 (1959).
62. H. Uelzmann, Там же, **37**, 561 (1959).
63. C. Bawn, R. Symcox, Там же, **34**, 139 (1959).
64. G. Natta, Gaz. Chim. Ital., **87**, 528 (1957).
65. W. Carrick, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6455 (1958).
66. W. Carrick, Report at San-Francisco Meeting of the Am. Chem. Soc., April, 1958.
67. G. Natta, G. Mazzanti, Tetrahedron, **8**, 86 (1960).
68. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, Angew. Chem., **71**, 205 (1959).
69. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, U. Giannini, S. Cesca, Atti Accad. Naz. Lincei, (8), **26**, 150 (1959).
70. G. Natta, G. Mazzanti, F. Pregaglia, Gaz. Chim. Ital., Цит. по ⁶⁷.
71. F. Herman, K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3877 (1953).
72. G. Natta, L. Porri, G. Zanini, Chim. e Industria, цит. по ⁶⁷.
73. А. А. Коротков, С. Г. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомол. соед., **1**, 1319 (1959).
74. T. Fox, B. Garrett, W. Goode, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1768 (1958).
75. В. А. Кабанов, Иницирование полимеризации виниловых мономеров, находящихся ниже и на грани плавления, Диссертация, МГУ, 1959.
76. В. А. Кабанов, Г. Е. Сергеев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **1**, 1859 (1959).
77. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Там же, **1**, 1422 (1959).
78. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Г. П. Аандрианова, Там же, **1**, 301 (1959).
79. Н. А. Глате, В. А. Прокопенко, В. А. Каргин, Там же, **1**, 1713 (1959).
80. G. Natta, J. Polymer Sci., **34**, 21 (1959).

Ин-т нефтехимического синтеза
АН СССР