

УДК 542.952.6:541.6

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *

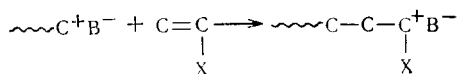
Дж. П. Кеннеди и А. В. Лангер, мл.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Область обзора	77
II. Катализаторы и сокатализаторы	78
1. Катионоидные катализаторы	78
2. Гетерогенные катализаторы	79
3. Сокатализаторы в электрофильной полимеризации олефинов	82
III. Необычная полимеризация «голова к хвосту»	86
1. Катионная внутри(меж)молекулярная полимеризация	86
2. Оптически активные винильные полимеры, получаемые по катионному механизму	88
IV. Изомеризационная полимеризация	90
1. Полимеризация с внутримолекулярным гидридным перемещением	90
2. Полимеризация с внутримолекулярным перемещением метильной группы	101
3. Изомеризационная полимеризация терпенов	102
4. Полимеризация циклических имино-карбонатов	103
V. Катионные аспекты координационной полимеризации с металлалкилами и катализаторами Циглера — Натта	104
1. Общий механизм	106
2. Анионная полимеризация	109
3. Координационно-анионная полимеризация в присутствии металлалкилов как катализаторов	110
4. Катализаторы типа Циглера	118
5. Выводы и заключение по разделу V	133

I. ОБЛАСТЬ ОБЗОРА

Катионная или электрофильная полимеризация с присоединением относится к реакциям полимеризации, в которых конец растущей цепи несет положительный заряд (ионы карбония, оксония и т. д.). Эти процессы обычно выражаются следующим уравнением:



В настоящем обзоре поставлена задача показать, что область катионной полимеризации более обширна и более сложна, чем реакция, описываемая приведенным выше чрезмерно упрощенным уравнением.

Целью настоящего обзора не является обсуждение последних достижений обычной катионной полимеризации, в которой способные к иницированию по катионному механизму винильные соединения атакуются подходящими (обычно галоидными соединениями, применяемыми в реакции Фриделя — Крафтса) катализаторами, а растущий полимерный ион нейтрализуется соответствующим противоионом типа MeX_n^- и т. п. Этот

* Fortschr. Hochpolymer Forsch., 3, 508 (1964). Перевод с англ. С. Л. Сосина.

обзор скорее относится к необычным катионным полимеризационным системам и механизмам, которые не были обсуждены исчерпывающим образом. При этом будут рассмотрены только такие электрофильные процессы, которые приводят к полимерным продуктам с высоким молекулярным весом; димеризация и получение олигомеров в обзоре не затрагиваются.

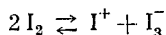
Обзор разделяется на четыре части. В первой части рассматриваются катализаторы катионоидной полимеризации и обсуждаются некоторые проблемы сокатализаторов. Во второй части обсуждается механизм необычной полимеризации голова к хвосту, в которой двойные связи раскрываются, и цепь распространяется по катионному механизму, а образовавшиеся макромолекулы содержат звенья перегруппированного мономера в расположении голова к хвосту. В третьей части рассматриваются процессы, в которых мономер подвергается перегруппировке (например изомеризации) перед тем, как начинается стадия роста цепи, так что в образующемся полимере содержатся повторяющиеся звенья, отличающиеся по строению от исходного мономера. (Плеш предложил для этих полимеров название «Phantom полимер», или «иллюзорный» полимер). Недавно был опубликован обзор по катионной полимеризации простых циклических эфиров¹, которая не будет здесь рассмотрена. Четвертая часть обзора касается некоторых катионных аспектов координационной полимеризации, а именно таких процессов, в которых образование комплекса мономера с катализатором предшествует реакции роста цепи. Общее обсуждение механизма будет предпринято для того, чтобы показать, что алкилы металлов и катализаторы Циглера — Натта принадлежат к широкому классу, в котором имеется непрерывный спектр катионных свойств, изменяющихся в пределах от едва заметных в процессах чисто анионной полимеризации — до преобладающих — в некоторых кислых катализаторах Циглера — Натта. Стереоспецифичность также будет обсуждена в связи с координацией мономера с электрофильными участками растущей цепи.

II. КАТАЛИЗАТОРЫ И СОКАТАЛИЗАТОРЫ

1. Катионоидные катализаторы

Катионная полимеризация инициируется кислыми веществами. Кислоты Бренстеда, и в особенности, галоидные соединения типа Фриделя — Крафта (или их комплексы), которые являются кислотами Льюиса, служат прекрасными и широко используемыми инициаторами для электрофильной полимеризации. Число катионоидных веществ, которые, как было описано, обладают активностью в электрофильной полимеризации, медленно увеличивается. Этот материал здесь будет кратко рассмотрен.

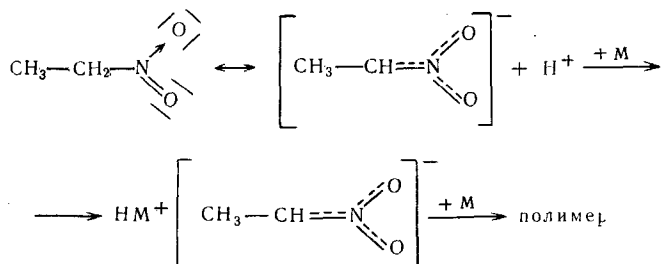
Наиболее старый и хорошо изученный катионоидный катализатор — иод. Действительно, Вислицениус в 1878 г. наблюдал², что иод превращает этилвиниловый эфир в смолы. Позднее Чалмерс³, Илей с сотрудниками^{4, 5} и недавно Окамура с сотрудниками⁶⁻⁹ и Хирота с сотрудниками¹⁰ исследовали этот катализатор при полимеризации простых виниловых эфиров, стирола и его производных. Иницирующей частицей является I^+ , который образуется в результате самопроизвольной ионизации:



Легко диссоциирующие, высокополярные органические соединения использовались иногда в качестве инициаторов катионной полимеризации.

ции. Так, в разное время упоминали о таких катализаторах для полимеризующихся по катионному механизму мономеров, как трифенилметилхлорид¹¹, трифенилметилхлормеркурат¹², алкил, ацил и нитроний тетрафторбораты¹³, перхлорат серебра^{11, 14}, перхлорат лития¹⁵, ацетил, бензоил и *трет.*-бутилперхлорат¹⁶ и ацетилфторборат¹⁶.

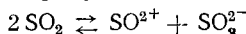
Недавно румынские авторы¹⁷ сообщили, что N-винилкарбазол быстро полимеризуется без индукционного периода с образованием твердых продуктов под влиянием нитрометана или нитроэтана при 70°. В нитробензоле полимеризация протекает даже еще быстрее с образованием полимеров несколько более высокого молекулярного веса. Предложен следующий механизм реакции:



Доказательством катионного механизма полимеризации служит ингибирование реакции аминами, основаниями, водой и увеличение выхода и скорости реакции при применении растворителей с большим дипольным моментом при низких температурах.

Брейтенбах и Црна¹⁸ также полимеризовали N-винилкарбазол, используя CCl_4 в качестве инициатора, и из данных по сополимеризации пришли к выводу о том, что полимеризация должна протекать по катионному механизму. Точный механизм этой реакции неясен.

Японские исследователи сообщили, что жидкий сернистый ангидрид полимеризует производные стирола (например, *p*-метилстирол, α -метилстирол)¹⁹. К сожалению, в эксперименте не были обеспечены условия, полностью исключающие присутствие воды (высокий вакуум), так что существует возможность инициирования реакции протоном (например, от сернистой или серной кислот), хотя авторы полагают, что катализатором служит SO_2 , вероятно, в результате следующего процесса:



Катионный характер полимеризации доказывается тем, что при этом не образуются полисульфоны, полимеризация ингибируется основаниями и что ингибиторы свободно-радикальных реакций не оказывают влияния на эту реакцию. Эти авторы утверждают также, что формальдегид полимеризуется в присутствии SO_2 , давая продукт, не содержащий серы, ИК спектр которого очень похож на спектр полимера, полученного при низкотемпературной полимеризации.

2. Гетерогенные катализаторы

В полимерной химии гетерогенный катализ очень важен и представляет собой тщательно исследованную область в случае анионно-координационной полимеризации (для получения ценных пластиков и эластомеров), а также в катионной олигомеризации (моторные топлива, добавки, смазочные масла и бензины). Катионный гетерогенный катализ обычно не приводит к продуктам с высоким молекулярным весом. Поэтому интересно отметить, что изобутилен может превращаться в продукты с

высоким молекулярным весом на необычном твердом катализаторе. Вихтерле с сотрудниками^{20, 21} получили твердый, неопределенного состава, осадок при взаимодействии алкоголята алюминия с трехфтористым бором в растворе гексана. Адсорбция на этом осадке некоторого количества четыреххлористого титана приводит к получению активного катализатора катионной полимеризации. В его присутствии полиизобутилен образуется со значительно большим молекулярным весом, чем получаемый в гомогенной среде или в присутствии обычных катализаторов — кислот Льюиса при тех же температурах. Так, в присутствии

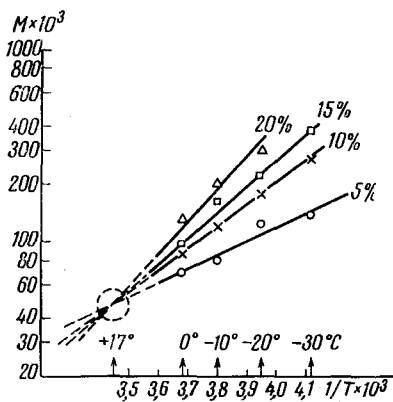


Рис. 1. Влияние температуры на молекулярный вес полиизобутилена при различных концентрациях мономера²¹

одного трехфтористого бора полиизобутилен получается с $M = 100\,000$, в то время как на твердом катализаторе M достигает $600\,000$ при -30° . Активность этого катализатора на несколько порядков выше, чем отдельных компонентов, т. е. исходного осадка и $TiCl_4$. Определенно показано, что полимеризация происходит на поверхности катализатора, а не в гомогенной фазе²⁰. Интересно, что катализатор, приготовленный из вторичных алкоголятов, дает продукты с высоким молекулярным весом, в то время, как алкогольаты первичных спиртов дают полимеры с гораздо более низкими молекулярными весами. Скорость полимеризации и молекулярный вес увеличиваются с увеличением отношения Ti/Al вплоть до 0,25. Сверх этого отношения как скорость, так и молекулярный вес не возрастают²⁰.

Влияние концентрации мономера на молекулярный вес исследовали при различной температуре. Если прямые, отражающие изменение величин молекулярного веса с температурой, экстраполируются в область низких концентраций мономеров (рис. 4, в работе²¹), то все они пересекаются в точке, отвечающей содержанию $\sim 2,5\%$ изобутилена в реакционной смеси. Это означает, что при этой концентрации ($2,5\%$) величина молекулярного веса не зависит от температуры. Мы привели графическое изображение этих результатов для того, чтобы показать влияние температуры на молекулярные веса при различной концентрации мономера на рис. 1. Очевидно, что явление инверсии температуры, открытое в нашей лаборатории^{22, 23}, здесь также имеет место. Инверсией температуры называется тот температурный уровень, при котором молекулярный вес становится независимым от концентрации мономера или при которой знак зависимости молекулярного веса от температуры меняется на обратный.

В опытах Вихтерле молекулярный вес увеличивается с повышением концентрации мономера при температурах ниже $+17^\circ$. Но при 17° молекулярный вес не зависит от концентрации мономера. Подобным же образом из рис. 1 могло быть сделано заключение, что при концентрации мономера $2,5\%$ получается горизонтальная линия, указывающая, что молекулярные веса не зависят от температуры. (Если наклонные прямые на рис. 1 откладывать против концентраций мономера, то они пересекут ординату при концентрации $\sim 2,5\%$). Это отличается от того, что описал Кеннеди с сотрудниками^{22, 23}, потому что в работе Вихтерле молекулярные веса возрастали с увеличением концентрации мономера при температурах ниже температуры инверсии, в то время, как данные Кеннеди

указывают на обратное направление (т. е. на увеличение молекулярного веса с уменьшением концентрации мономера ниже температуры инверсии). Теоретическое рассмотрение этого явления выходит за пределы данного обзора.

Наиболее удивительная особенность катализатора Вихтерле состоит в том, что в его присутствии получается полимер с более высоким молекулярным весом, чем в гомогенной среде или в присутствии растворимого катализатора при той же температуре. Это может быть обусловлено подавлением обрыва цепи, обусловленным трудной доступностью противоиона, который, по-видимому, участвует в стадии обрыва.

По-видимому, твердая поверхность в достаточной степени пассивирует ион обрывающий цепь (вероятно, ион хлора) и стадией, определяющей величину молекулярного веса, становится его диффузия к активному центру растущей цепи. Это положение подобно результатам, полученным при радиационной полимеризации изобутилена, где полимеры с наиболее высоким молекулярным весом получаются в присутствии твердых поверхностей^{24, 25}.

Японские исследователи²⁶ сообщили, что изотактический поли(винилизобутиловый эфир) может быть получен на некоторых катализаторах (сульфат металла/серная кислота) при комнатной температуре, в то время, как по первоначальной методике Шильдкнехта²⁷, основанной на использовании эфирата трехфтористого бора как катализатора, кристаллические полиэфиры образуются только при -78° . По сообщению японских ученых винилизобутиловый эфир добавляли к катализатору в *n*-гексане (сульфаты алюминия, магния и хрома + серная кислота) с перемешиванием или без него, однако детали приготовления катализатора не приведены (например, его состав, соотношение между сульфатом металла и серной кислотой и т. д.). Авторы утверждают, что степень стереорегулярности, достигнутая с этими катализаторами при $+30^{\circ}$, выше, чем с эфиром трехфтористого бора при -78° . За меру кристалличности принимали весовой процент фракции, нерастворимой в метилэтилкетоне. К сожалению, авторы не сообщают о температурах плавления полученных полимеров, а также не сравнивают их для подтверждения своих результатов с опубликованными данными по температурам плавления поливинилизобутиловых эфиров. О больших различиях в стереорегулярности (кристалличности) поливинилизобутиловых эфиров (например, т. пл. 95, 110 и 165°) уже сообщалось ранее^{28, 29}. Японские авторы также утверждают, что в опытах с перемешиванием количество кристаллической фракции слегка возрастает с повышением температуры от 0 до 40° . Однако приводимые авторами в подтверждение своих положений данные (рис. 8 в работе²⁶) не являются однозначными. Вязкости продуктов весьма расходятся, степень кристалличности довольно близка ($\sim 8-18\%$), а линия, связывающая пять точек, отражающих увеличение кристалличности, проведена довольно произвольно. Необходимы дальнейшие подтверждения, прежде чем это необычное утверждение может быть принято без оговорок.

Молекулярные веса полимеров, полученных с катализаторами сульфат металла — серная кислота — были высокими, но не выше тех, которые были получены с другими каталитическими системами^{27, 28}.

Поверхность, по-видимому, участвует в синтезе высококристаллических полимеров, хотя одновременно образуются и аморфные продукты так же, как и в гомогенной среде. Соответствующие заключения могут быть выведены из данных, полученных с катализаторами сульфат металла — серная кислота и с твердым катализатором Вихтерле. Оба эти открытия указывают, что отрицательный противоион закрепляется на твердой поверхности, и в этом положении существенно влияет на реакции

роста и обрыва, связанные с образованием высокомолекулярных соединений.

Область координационно-катионной полимеризации с использованием катализаторов Циглера — Натта будет детально обсуждена в разделе V, 5, в.

3. Сокатализаторы в электрофильной полимеризации олефинов

Проблема сокатализаторов в реакциях Фриделя — Крафтса вообще и в катионной полимеризации в особенности, до сих пор не разрешена.

В 1936 г. Ипатьев и Гросс³⁰ сделали важное наблюдение, что чистый этилен не полимеризуется хлористым алюминием до тех пор, пока не прибавлена вода или хлористый водород. Это наблюдение можно рассматривать как открытие сокатализа.

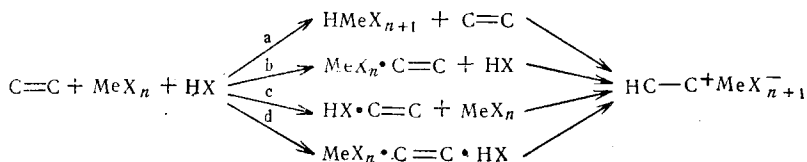
Десятью годами позднее английские исследователи начали систематические исследования в этой области и предложили концепцию сокатализа, которая в настоящее время общепринята^{31–34}. Ранние работы освещены в прекрасном обзоре³⁵ и не будут здесь обсуждаться.

Для того, чтобы продемонстрировать необходимость сокатализаторов, необходимо работать с чрезвычайно чистыми соединениями. Присутствие сокатализаторов требуется при катионной полимеризации^{36–38}, реакциях изомеризации^{39–44} и обменных реакциях^{45–47}. Полярные примеси катализируют ионное присоединение галоидов к олефиновой двойной связи, так например, бромирование этилена почти полностью ингибируется, если стенки реактора покрыты парафином⁴⁸. Присоединение хлористого водорода к олефинам требует катализатора даже в случае реакционно-способных третичных олефинов⁴⁹. Присутствие BF_3 необходимо для присоединения фтористого водорода к олефинам⁵⁰. Хэнсфорд⁵¹ продемонстрировал влияние воды на каталитический крекинг-процесс, который как известно, включает образование иона карбония в качестве промежуточного соединения. Концепция сокатализаторов не применяется в реакциях алкилирования по Фриделю — Крафтсу с использованием спиртов и галоидных алкилов как алкилирующих средств, потому что эти алкилирующие агенты могут действовать как сокатализаторы. Однако, если олефины или циклопарафины используют в качестве алкилирующих агентов, то присутствие сокатализаторов необходимо⁵².

Соответственно этому можно ожидать, что процессы гидрирования и дегидрирования, протекающие с участием ионов карбония, протекают только в присутствии сокатализаторов. Недавно русские исследователи заявили, что присутствие сокатализаторов не является необходимым требованием для катионной полимеризации стирола и изопрена в присутствии SnCl_4 как катализатора при условии достаточно высокой температуры и диэлектрической постоянной среды^{53–55}. Подобные же идеи высказывали также и японские исследователи⁵⁶. Однако все эти работы проводили в условиях, вызывающих возражение (отсутствие высокого вакуума) и не могут быть приняты как доказательство протекания катионной полимеризации в отсутствие сокатализатора, Лонгворт⁵⁷ представил прямые доказательства, которые показывают, что русские исследователи ошибались.

Таким образом, очевидно, что реакции иона карбония типа Фриделя — Крафтса могут протекать лишь в системах из трех компонентов, т. е. в присутствии подходящего третьего компонента, обычно называемого сокатализатором. Следовательно, необходимо допустить, что кислоты типа либо Бренстеда, либо Льюиса, образуют первичный комплекс с субстратом — другой путь означал бы, что реакции иона карбония тримоле-

кулярны, что чрезвычайно маловероятно⁵⁸. По-видимому, активная ионная пара образуется либо по бимолекулярной реакции между «первичным» комплексом и третьим компонентом (*a*, *b* и *c*), либо в результате внутримолекулярной перегруппировки тройного комплекса (*d*):



где MeX_n — кислота Льюиса, $\text{C}=\text{C}$ — олефиновый субстрат и HX — сокатализатор, включающий большое разнообразие протонодонорных (или образующих ион карбония) веществ.

Тщательное рассмотрение опубликованной литературы дает важные сведения о природе этих реакций, которые имеют прямое отношение к инициированию процессов катионной полимеризации. Реакция *a* не является, по-видимому, очень важной, если в качестве сокатализатора используют галоидоводород, так как нет доказательств прямого взаимодействия между кислотами Льюиса (MeX_n) и Бренстеда (HX). Часто постулируемые в этих случаях соединения, такие как HAlCl_4 ^{59, 60}, HAlBr_4 ⁶¹, HBF_4 ⁶² и HSnCl_5 ⁶³, по-видимому, не существуют. Активные ионные частицы образуются только тогда, когда к таким системам прибавляют подходящий субстрат. Однако, если в качестве сокатализаторов действуют вода или другие координационные вещества ($\text{X}=\text{OH}^-$, OR^- и т. д.), то эта реакция (*a*) становится, по-видимому, наиболее важной. В действительности, только один случай был исследован детально. Шэлл⁶⁴ нашел некоторые доказательства того, что следы влаги необходимы для промотирования образования комплекса между бромистым алюминием и бромистым водородом. Плеш⁵⁸ пришел к такому же заключению при попытках объяснить различную эффективность галоидоводородов в катионной полимеризации. Все другие комплексы, постулированные как первичные, настолько нестабильны, что трудно получить доказательства их существования.

Полагают, что образование комплексов между олефинами и кислотами Льюиса (реакция *b*) вполне обычна. Образование комплексов между пропиленом и алюминийорганическими соединениями может быть продемонстрировано в простой пробирке при -78° . Хорошо известно, что AlEt_3 реагирует с HCl со взрывом даже при -78° . Однако, когда жидкий пропилен смешивается с AlEt_3 и через смесь пропускают HCl , то ничего не происходит. По-видимому, олефины (льюисовские основания) и алюминийорганические соединения (льюисовские кислоты) образуют комплекс, который препятствует реакции между AlEt_3 и HCl (после длительного барботирования HCl внезапно образуются олигомеры, что указывает на разрушение комплекса). В контрольном опыте с использованием в качестве растворителя пропана вместо пропилена немедленно выпадает в осадок AlCl_3 . Если последовательность смешивания изменяется таким образом, что сначала через пропилен пропускают HCl до насыщения при -78° , а затем добавляют AlEt_3 , то немедленно образуется олигомер. Это указывает на то, что или комплекс между олефином и кислотой Бренстеда не образуется (реакция *c*), или что этот комплекс очень неустойчив и легко разлагается. В соответствии с этими последними наблюдениями, реакцию *b* подтверждают также русские авторы⁶⁵, которые нашли, что диалкилалюминийхлорид в растворе хло-

ристого этила быстро полимеризует пропилен при 0°, превращая его в масла низкого молекулярного веса, но что присутствие AlR_3 полностью ингибирует реакцию.

Образование комплекса между олефинами и кислотами Льюиса было показано во многих случаях, например, с изобутиленом и $TiCl_4$ ⁶⁶, бутеном-2 и BF_3 ⁶⁷⁻⁶⁹, пропиленом и бромистым алюминием⁷⁰, стильбеном и различными кислотами Льюиса⁷¹, стиолом и $SnCl_4$ ⁷² и в других подобных системах⁷³. Образование π -комплекса мономер — катализатор происходит при полимеризации стирила или α -метилстирила с хлоруксусной кислотой^{74,75}. Все эти комплексы обычно очень неустойчивы и стабильны только при низких температурах. Эванс утверждает⁷⁶, что изобутилен и BF_3 не взаимодействуют потому, что полимеризация не происходит в отсутствие влаги. Поэтому он предполагает, что первичной активной частицей служит $BF_3 \cdot H_2O$. Это не исключает возможности слабого взаимодействия между изобутиленом и кислотами Льюиса. Действительно, Накана с сотрудниками⁷⁷ привели прямые доказательства существования комплекса BF_3 — пропилен при низких температурах.

Реакции типа *c* также вполне возможны. Маасс⁷⁸⁻⁸¹ описывает образование комплекса между хлористоводородной и бромистоводородной кислотами и различными олефинами. Согласно Майо и Катц⁸², комплексы между кислотами Бренстеда и олефинами в соотношении 1:1 существуют при низких температурах. Существование комплексов между более нуклеофильными ароматическими соединениями и кислотами Бренстеда твердо установлено⁸³⁻⁸⁵.

Интересная ситуация возникает при использовании винилароматических соединений. Так как ароматическое кольцо (особенно при наличии в нем метильного заместителя) мономера так же нуклеофильно, как и двойная связь, оно будет конкурировать с этой связью или в реакции образования комплекса с кислотой Льюиса (реакция *b*), или с сокатализатором (реакция *c*). Результат реакции невозможно предсказать, и он будет зависеть от суммы различных факторов (например, пространственных, электростатических и пр.).

Так как нет доказательств образования комплекса между алкилгалоидами ($H=R$) и ненасыщенными соединениями, реакция *c* гораздо менее вероятна, когда галогидные алкилы используют в качестве сокатализаторов. Участие хлористого алкила в качестве сокатализатора в катионной полимеризации постулировал Пеппер^{86,87} и затем оно подтверждено экспериментально⁸⁸.

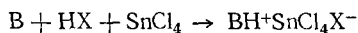
Нулевой порядок перегруппировки тройного комплекса в реакции *d* в настоящее время представляется гипотетическим. Какое из возможных направлений определит скорость реакции, будет зависеть от степени координации и сродства между соответствующими реагентами.

Однако некоторые реакции катионной полимеризации могут быть инициированы одними только простыми кислотами Бренстеда, и присутствие кислот Льюиса не является необходимым требованием для катионной полимеризации. Так, Пеппер⁸⁹ сообщил, что HCl или HBr могут инициировать полимеризацию стирила в различных растворителях, обладающих высокими диэлектрическими константами. Эти наблюдения обосновал и развил Тсуда⁹⁰.

Хорошо известно также, что H_2SO_4 и $HClO_4$ являются эффективными инициаторами катионной полимеризации. Нитрометан¹⁷ и многие другие простые катионоидные вещества, упомянутые ранее, также могут функционировать в качестве электрофильных инициаторов. Эти наблюдения важны и должны способствовать уточнению наших представлений об электрофильной полимеризации.

Можно предположить, что инициирование катионной полимеризации связано с присоединением протона к мономеру. Поэтому не удивительно, что простые кислоты Бренстеда могут инициировать полимеризацию. Вопрос заключается в том, как сделать протон доступным для этого процесса. Таким образом, должно быть сделано заключение, что истинный инициатор («катализатор») является частицей, обеспечивающей появление протона, как например, кислота Бренстеда, и что роль сокатализатора сводится к тому, чтобы сделать этот протон доступным для инициирования. При этом не имеет значения, достигается ли это путем сообщения протону более кислых свойств или большей стабильности в результате образования комплекса противоиона с кислотами Льюиса в присутствии подходящего мономера (т. е., например, $HX + MeX_n \rightleftharpoons H^+ + MeX_{n-1}^-$) или путем самоионизации (т. е., например, $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ \cdot HSO_4^-$) или путем сольватации (т. е., например, $HCl + CH_2Cl_2 \rightleftharpoons CH_2Cl_2H^+ + Cl^-$). Таким образом может быть представлена роль многих типов «сокатализаторов» и «соинициаторов». Эта концепция будет рассмотрена более подробно в другом месте.

Исследование сокатализаторов в катионной полимеризации чрезвычайно затрудняется тем, что кислоты Льюиса могут принимать участие во многих плохо изученных реакциях⁹¹. Сэтчелл^{91, 92} рассматривает реакцию обмена водорода между кислотами Бренстеда и ароматическими углеводородами, катализируемую кислотами Льюиса, как прототип катализа по Фриделю — Крафтсу. Он полагает, что эффективность сокатализатора определяется стабильностью комплексного аниона:



Простое увеличение обычной кислотности по реакции $B + HX \rightarrow BH + X^-$, как это предложили Плеш⁹³ и Рассел⁹⁴, рассматривается при этом как не имеющее важного значения. Стабильность комплекса и его каталитическая активность определяются электронной плотностью на том атоме аниона, который координационно связан с атомом металла кислоты Льюиса.

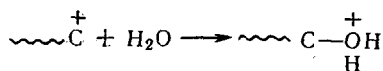
Очевидно, однако, что применение сильных кислот или стабильных анионов двойных кислот — только одно из необходимых требований для того, чтобы инициировать реакции иона карбония вообще, и катионной полимеризации, в особенности. Равным образом, необходимо присутствие специального субстрата (основания Льюиса), которое способно быть акцептором протона (или иона карбония) и может быть превращено в новую конъюгированную кислоту Льюиса. Эта вновь образованная электрофильная частица в сочетании с депротонированной двойной кислотой является реакционноспособной частицей.

Сильные кислоты Льюиса и подходящие условия реакции (например, высокая диэлектрическая константа растворителя, низкая температура) дебалансируют электронную структуру олефинов. Влияние нуклеофильности проявляется в ряду простейших олефинов: полимеризация этилена с помощью $AlCl_3$ в растворе хлористого метилена при -100° практически невозможна; пропилен в тех же условиях превращается в низкомолекулярные масла; а изобутилен полимеризуется чрезвычайно быстро с образованием каучукоподобных продуктов.

Эта ситуация отчасти напоминает ту, которая встречается в химии энзимов, где активные биокатализаторы представляют собой комбинацию апоэнзима и коэнзима, причем каждый компонент в отдельности полностью неактивен. Специфичность субстрата, которая столь характерна для энзиматических процессов, также высока и в химии иона карбония.

Например: стирол полимеризуется системой TiCl_4 —вода, но не системой TiCl_4 —хлористый алкил³⁷, однако со SnCl_4 алкилхлориды являются эффективными сокатализаторами⁸⁸. В этом же смысле Плеш⁹³ показал, что вода — лучший сокатализатор, чем уксусная и хлоруксусная кислота в сочетании с TiCl_4 при полимеризации изобутилена, однако Рассел⁹⁴ установил как раз обратный порядок активности при сочетании этих со-катализаторов со SnCl_4 .

Вскоре была установлена двойственная — промотирующая и замедляющая роль различных «сокатализаторов». Если концентрация кислоты Бренстеда (протонирующего агента) достигает величины, сравнимой или большей, чем концентрация кислоты Льюиса, то дальнейшее увеличение концентрации кислоты Бренстеда уменьшает скорость изотопного обмена⁹⁵ или скорость полимеризации^{96,97}. Хорошо известный «отравляющий» эффект больших количеств воды, галондоводородных кислот и т. д., наблюдающийся при катонной полимеризации, был замечен также для системы изобутилен — AlCl_3 — алкилхлорид⁹⁸. Подобное же явление наблюдалось для *цис-транс*-изомеризации бутена-2 при действии BF_3 в хлористом этилене^{99,100}. Возможное объяснение этому состоит в том, что избыток кислоты Бренстеда может чрезмерно увеличивать степень сольватации кислотного комплекса, который образуется при акцептировании протона и, таким образом, уменьшает способность этого комплекса отдавать протон олефину, т. е. сольватация стабилизирует каталитический комплекс. В случае воды и других кислородсодержащих соединений, стабилизация иона карбония путем образования иона оксония представляется вполне вероятной:

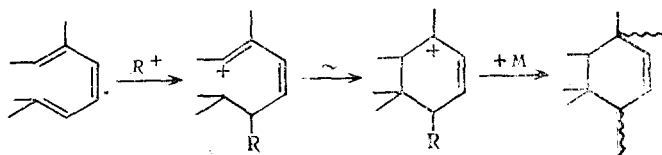


Замедляющее действие воды в индуцированной радиационным путем ионной полимеризации может быть представлено как результат отрыва протона водой от растущего иона карбония и образования иона гидроксония¹⁰¹. Образованию сольватированных ионов гидроксония благоприятствуют энергетические факторы.

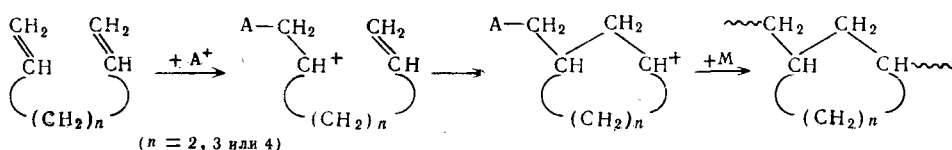
III. НЕОБЫЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ «ГОЛОВА К ХВОСТУ»

1. Катионная внутри(меж)молекулярная полимеризация

Концепция внутри(меж)молекулярной полимеризации была описана впервые в 1957 г. для свободно-радикальных систем¹⁰² и вскоре после этого распространена на катионные инициаторы. Джонс¹⁰³ полимеризовал аллоцимен в присутствии эфира трехфтористого бора в хлористом этиле при 0°. Продукт имел низкую температуру плавления (85—87°) и был растворим в бензоле, четыреххлористом углероде и т. д. Иодное число полимера соответствовало сохранению двойной связи в каждом звене. Был предложен следующий механизм реакции:

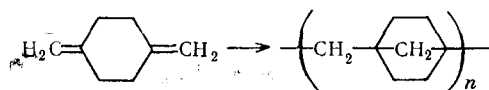


Филд¹⁰⁴ показал, что 2,6-дифенилгептадиен-1,6 может полимеризоваться в присутствии свободно-радикальных, анионных и катионных инициаторов по внутри(меж)молекулярному механизму. Замечательно, что этот диен реагирует со всеми известными типами катализаторов и дает идентичные (растворимость, ИК спектры) продукты. Повторяющаяся циклическая единица представляет собой 6-членное кольцо. Марвел и Голл¹⁰⁵ распространили область циклополимеризации неконъюгированных диенов на 2,5-дифенилгексадиен-1,5 и 2,7-дифенилоктадиен-1,7, которые образуют 5- и 7-членные повторяющиеся звенья соответственно. По-видимому, образование 6-членного кольца протекает более легко и встречается чаще, чем образование 5- и 7-членных гомологов при такой полимеризации. Механизм катионной полимеризации может быть представлен следующим образом:



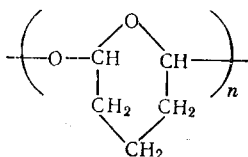
Интересно отметить, что реакции анионного и циглеровского типа будут протекать в обратном направлении, в то время как свободно-радикальные процессы могут происходить для обоих направлений, причем образующиеся структуры идентичны.

Боли и Харвуд¹⁰⁶ сообщили о необычной катионной внутри(меж)молекулярной полимеризации для 1,4-диметиленциклогексана. Наилучшим катализатором служит газообразный BF_3 , реакцию проводят в растворе метиленхлорида при -78 до -40° .



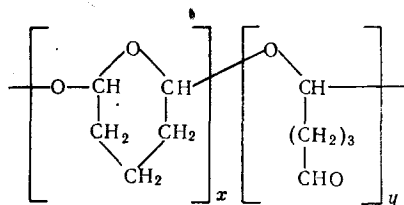
Продукт растворим в ароматических углеводородах, хлороформе и четыреххлористом углероде, т. пл. $>250^\circ$.

Овербергер с сотрудниками¹⁰⁷ применил метод внутри(меж)молекулярный для полимеризации альдегидов. Так, глутаровый альдегид полимеризуется в присутствии трехфтористого бора при -78° с образованием продукта, в котором поглощение, характерное для карбонильной группы, практически отсутствует и для которого предложена следующая структура:



Как раз в то же время японские исследователи¹⁰⁸ полимеризовали этот диальдегид в присутствии эфира трехфтористого бора, *p*-толуолсульфокислоты и TiCl_4 , так же как и в присутствии системы $\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}$. С катионными катализаторами были получены полностью нерастворимые продукты, в то время как с последним инициатором $[\text{AlEt}_3-\text{H}_2\text{O}]$

был получен частично растворимый полимер. На основании ИК спектров приведенная выше структура была подтверждена для растворимого полимера. Вопреки тому факту, что в ИК спектре полимера, полученного по катионному механизму, были найдены простые эфирные связи, авторы пришли к заключению, что его структура отличается от структуры полимера, полученного с металлоорганическим катализатором. Для растворимой части было принято следующее строение:



Вполне возможно, что нерастворимый полимер, полученный при высокой концентрации катионного катализатора, представляет собой структуру, сшитую за счет боковых альдегидных групп. Действительно, Мойер и Грев¹⁰⁹ получили растворимый полиглутаровый альдегид в присутствии эфира трехфтористого бора в растворе тетрагидрофурана при -70° и на основе ИК спектров также предложили приведенную выше структуру.

2. Оптически активные винильные полимеры, получаемые по катионному механизму

Хотя первый оптически активный винильный полимер (полиизоамилитаконат) был описан еще в 1896 г.¹¹⁰, интерес к этой области возродился лишь недавно. Некоторые аспекты оптически активных винильных полимеров были рассмотрены для полимеров и сополимеров, полученных со свободно-радикальными^{111–115} и анионными¹¹⁶ катализаторами. Эти оптически активные полимеры были получены из оптически активных мономеров; если асимметрический центр удаляется, то оптическая активность тоже исчезает. Только в некоторых сополимерах оптическая активность сохранялась после удаления асимметрического центра^{114,115}. Поэтому такие полимеры могут рассматриваться как первые синтетические оптически активные полимеры, обладающие истинно асимметрическими атомами углерода в главной цепи. Анионно-координационная полимеризация^{117–120} и особенно исследования Натта и его группы, которые описали несколько примеров истинно асимметрического синтеза, значительно расширили эту область^{120–124}. Примечательно, что были получены оптически неактивные сложные эфиры *транс-транс*-сорбиновой кислоты¹²¹. Показано, что оптическое вращение обусловлено исключительно асимметрическими атомами углерода в главной цепи полимера¹²⁴. Эти истинно асимметрические синтезы были выполнены при использовании оптически активного инициатора (R) 2-метилбутиллития (анионно-координационный механизм).

Катионная полимеризация играет важную роль при исследованиях в области оптически активных винильных полимеров.

В 1960 г. Пино с сотрудниками¹²⁵ сообщил о синтезе оптически активного поли(2-метилбутилвинилового эфира), используя одну из энантиоморфных форм этого асимметрического мономера. Полимеризацию проводили с бромистым алюминием при -78° и со смесями (?)

диизобутилалюминийхлорида — изобутилалюминийдихлорида при 0 и -78° . Слегка кристаллические полимеры получены лишь при -78° , но все полимеры обладали оптической активностью. Способность к оптическому вращению у полимера была сопоставима с мономером, это показывает, что стереоспецифическая полимеризация не влияла на увеличение оптической активности в случае простых виниловых эфиров. Это находится в противоречии с оптической активностью разветвленных α -олефинов, изотактические полимеры которых проявляют значительно большую оптическую активность, чем мономеры ¹¹⁷. Увеличение оптической активности в полимерном состоянии может быть обусловлено конформацией растворенного полимера как однонаправленной спирали. Подвижность эфирных боковых групп больше, чем углеводородных боковых групп, чем может быть объяснено отсутствие для поливиниловых простых эфиров повышения активности в полимерном состоянии. Комплексообразование эфирного кислорода в мономере или полимере путем присоединения триизобутилалюминия увеличивает молярное вращение в 5—7 раз ¹²⁶. Присутствие высокополярных групп вблизи асимметрического центра увеличивает оптическое вращение. Характерно, что величина вращения в расчете на мономерную единицу больше, чем оптическая активность мономера и величина оптического вращения, увеличивается со стереорегулярностью полимера. Молярное вращение комплексов уменьшается с повышением температуры, но это явление не объяснено. По-видимому, с ростом температуры увеличивается диссоциация комплексов и возрастает подвижность полимерных спиралей, чем и обусловлены наблюдавшиеся факты.

Плодотворную основу для получения синтетических асимметрических полимеров предложил Овербергер ¹²⁷, который предположил, что на распространение цепи будет оказывать влияние оптически активный противоион, при использовании которого будет получаться оптически активный полимер. Шмидт и Шурх ¹²⁸ занялись этим предположением и применили трехфтористый бор в сочетании с асимметрическим основанием Льюиса (1- α -метилбензиловый спирт, тозил-1-валин, камфора) для полимеризации некоторых циклических олефинов. Однако, несмотря на тщательную работу и различные модификации условий реакции, не было получено оптически активных полимеров в первой попытке исследования этой интересной гипотезы.

Правильность теории была косвенно подтверждена группой Натта. Итальянские ученые начали свои исследования с другой целью ^{121,124}. Одно из направлений их работ заключалось в изучении полимеризации бензофурана в присутствии обычного оптически неактивного катализатора — кислоты Льюиса типа $AlEtCl_2$ при низких температурах. Полибензофуран, строение элементарного звена которого было подтверждено дан-

ными ИК спектров $\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_2\text{O} \right)_n$ не проявил оптической активности.

Однако, если полимеризацию проводили в присутствии оптически активного комплексообразующего агента, полимер проявлял сильную оптическую активность в растворе, даже после тщательной очистки. β -Фенилаланин (—или+), (+)-10-камфорсульфоновая кислота (+)-тетраметиламмоний-10-камфорсульфонат, и (—)-бруцин использовались в качестве «противоионов» в сочетании с алюминийэтилдихлоридом. Оптически активные полибензофураны не проявляли кристалличности на рентгенограммах, но принимается, что они имеют обычное строение «голова к хвосту» и частично изотактическую структуру. Существенно,

что эти полимеры не имеют асимметрических концевых групп за счет катализатора. Поэтому вполне возможно, что оптическая активность, т. е. асимметрический синтез был обусловлен ориентирующим влиянием асимметрического отрицательного противоиона в соответствии с предсказаниями Овербергера. В последней публикации Фарина и Брессан¹²⁹ показали, что оптическая активность полибензофурана действительно обусловлена асимметрическим ростом цепи, который приписывается асимметрическим противоионам, а не асимметрическому инициированию в сочетании со стереоспецифическим ростом.

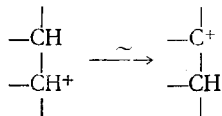
Полагают, что перечисленные выше катализаторы действуют по катионному механизму. Общее обсуждение координационно-катионных катализаторов приведено в разделе V, 5, в.

IV. ИЗОМЕРИЗАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

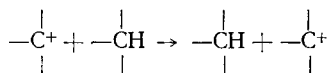
1. Полимеризация с внутримолекулярным гидридным перемещением

а. Общее обоснование

Внутримолекулярное гидридное перемещение, например,



и реакция межмолекулярной передачи гидрид-иона, например,



хорошо подтвержденные и часто постулируемые процессы в химии малых органических молекул. Межмолекулярное гидридное перемещение впервые предложил Уитмор для объяснения перегруппировок, катализируемых кислотами¹³⁰. Бартлет с сотрудниками¹³¹ распространили возможность миграции гидрида на бимолекулярные реакции. Различным типам реакций с гидридным перемещением недавно был посвящен обзор¹³².

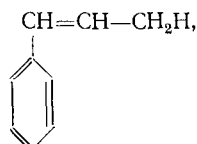
Гидридное перемещение может происходить между атомами, обладающими открытым секстетом электронов и подвижным водородом. Таким образом, кроме атомов углерода в гидридном перемещении могут участвовать атомы кислорода, азота или серы. Внутримолекулярное гидридное перемещение может представлять собой передачу в положение 1,2, происходящее между соседними атомами, как показано выше, или более длинную передачу в положение 1,3; 1,4 и т. д. Многие исследователи постулировали передачу в положение 1,2 (например,¹³³⁻¹³⁵). Кроме того имеются литературные данные о передаче гидрид-иона на более длинное расстояние^{136,138}.

б. Полипропенилбензол и производные полиаллилбензола

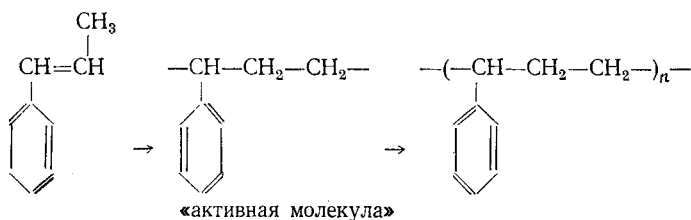
Концепция полимеризации, протекающей с внутримолекулярной передачей гидрид-иона не нова. В 1935 г. Штаудингер и Дреер¹³⁹ предположили, что пропенилбензол и его *p*-метоксипроизводное (анетол) подвергаются полимеризации с внутримолекулярным гидридным перемещением, которое инициируется кислотами Льюиса.

В этих ранних работах полимеризацию пропенилбензола и анетола проводили в присутствии четыреххлористого олова и трехфтористого

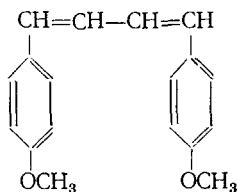
бора в растворе толуола при температуре от 0 до -78° . Анетол полимеризуется легче, чем пропенилбензол. Были получены продукты среднего молекулярного веса, по физическим свойствам напоминающие полистирол. Полимеры растворимы в бензоле, и их температура плавления и размягчения увеличивается с ростом молекулярного веса. Особенности в константах вязкости растворов полученных полимеров привели этих авторов к предположению, что полимер не содержит боковых метильных групп (как должно было бы быть при обычном раскрытии двойной связи) и что полимеризация происходит с участием этих групп. Было высказано предположение, что вследствие подвижности аллильного водорода



частица, инициирующая распространение цепи, перегруппировывается в структуру с двумя соседними метиленовыми группами. Полимеризация рассматривается как процесс, протекающий с присоединением мономера в положение 1,3 по следующей схеме:



Для подтверждения этой гипотезы были проведены опыты по озонированию и пиролизу. Результаты озонирования были неопределенны и не могли быть использованы ни для подтверждения, ни для опровержения этого предположения. Термический крекинг полипропенилбензола и полианетола при 300° протекал очень легко, причем был выделен неизмененный мономер. Однако существенно, что при этом были получены небольшие количества 1,4-дифенилбутадиена из полипропенилбензола и 1,4-ди(*p*-метоксифенил)бутадиена из полианетола:

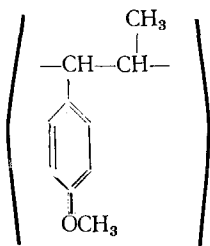


В ранних работах образование этих соединений рассматривается как достаточное доказательство постулированной 1,3-структуры. Авторы этих работ признают, что возможно в некоторой степени и 1,2-присоединение, но это не могло быть подтверждено.

В 1944 г. эти опыты были повторены венгерскими исследователями¹⁴⁰. Они полимеризовали анетол большими количествами хлоридов титана и олова при комнатной температуре и получили бесцветные порошки с очень низким молекулярным весом (коэфф. полимеризации = 7—8).

Существенно, что было найдено химическое доказательство присутствия связанной с углеродом метильной группы и поэтому предположение

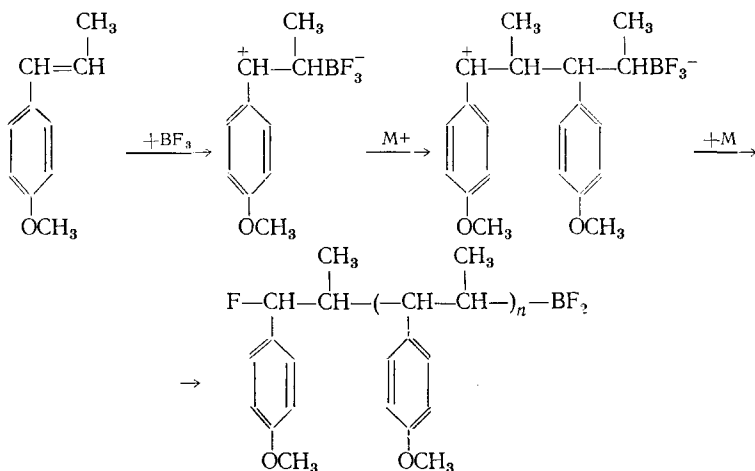
о полимеризации путем 1,3-присоединения было отвергнуто. Было постулировано, что полианетол образуется путем обычного 1,2-присоединения.



Кроме того, эти исследователи не могли найти какой-либо алифатической ненасыщенности в полимере, это привело их к предположению о том, что концевые группы имеют, по-видимому, гидриндановое строение.

Необходимо отметить разницу в условиях эксперимента применявшихся в работах Штаудингера и Дреера¹³⁹ и венгерскими исследователями¹⁴⁰. В то время как Штаудингер и Дреер применяли сравнительно низкие концентрации катализатора и работали при низких температурах (т. е. подошли как химики-полимерщики), венгерские химики использовали большие количества катализатора (1 моль TiCl_4 на 5 молей анетол) при комнатной температуре (т. е. подошли как химики-органики).

В последнее время итальянские исследователи изучали некоторые аспекты катионной полимеризации анетол. Так, Ратта и Секки¹⁴¹ применяли хлористый алюминий и четыреххлористый титан, а Секки и Мамели¹⁴² применяли трехфтористый бор в качестве катализатора при различных температурах. Последние авторы с помощью УФ спектроскопии обнаружили в полимере бор и предложили совершенно противоположный механизм полимеризации. Их гипотеза основана на том, что сокатализатор не необходим для полимеризации, и процесс протекает следующим образом:



Присутствие бора в полимере, которое служит главным доказательством этого механизма, требует критического рассмотрения. Применявшийся авторами метод очистки состоял в переосаждении (15-кратном) полимера из хлороформа петролейным эфиром. Однако вполне возможно, что BF_3 образует комплексное соединение с кислородным атомом анетол, так что применявшийся авторами метод очистки путем переосаждения малополярным растворителем был недостаточен. Повторные

промывки полимера сильным основанием Льюиса и нагревание в вакууме явилось бы в этом случае необходимой операцией. Неполное удаление остатков катализатора из полимера, полученного катионной полимеризацией, иногда приводило к ошибочной трактовке результатов^{143, 144}.

Итальянские авторы¹⁴² определили молекулярные веса (по Расту) полученных ими полимеров и путем химического анализа (по Куну) количество $\text{CH}_3\text{—C}$ -групп в молекуле. Так как пропенилбензол, полимеризующийся с присоединением в положение 1,3, не содержит CH_3 -групп в виде «подвесок», то можно подсчитать из этих данных вклад 1,3-полимеризации в случае анетол. В табл. 1 приведены данные Секки и Мамели и влияние температуры на механизм реакции. Видно, что 1,2-полимеризация увеличивается по мере понижения температуры.

ТАБЛИЦА 1

Процентное содержание звеньев, образующихся за счет полимеризации анетол в присутствии BF_3 [путем присоединения в положение 1,2. Рассчитано из данных Секки и Мамели¹³⁶

Температура, °C	Растворитель	Степень полимеризации	Число C—CH_3 -групп	1,2-звенье, %
+15	Эфир	5,6	3,2	57
+15	Эфир	5,9	3,7	63
+15	Диоксан	4,4	2,7	64
0	Эфир	7,1	5,5	77
—15	Эфир	8,3	6,9	83
—77	Эфир	9,4	7,6	81
—77	Петрол. эфир	11,2	9,8	87

Сигвалт¹⁴⁵ полимеризовал анетол с разными галогенидами Фриделя — Крафта в различных экспериментальных условиях. В толуоле были получены растворимые низкомолекулярные продукты, в то время как в инертных растворителях при низких температурах были получены нерастворимые полимеры.

Интересно, что, по утверждению Сигвалта, он получил некоторое количество низкомолекулярного, слабо кристаллического (рентгеноскопия) полианетол с эфиром трехфтористого бора в толуоле и хлороформе при низких температурах. Кристалличность могла быть увеличена путем набухания в плохом растворителе.

Работы Штаудингера и Дреера были повторены, и строение полипропенилбензола и полианетол было исследовано в нашей лаборатории¹⁴⁶ с применением ИК и ЯМР спектров. Полимеризация в толуоле при -30° привела к растворимому в бензоле продукту, в то время как нерастворимые или частично нерастворимые полимеры были получены с AlCl_3 в хлористом метиле при -60° . При экстракции бензолом получено 37,7% растворимого полимера из полипропенилбензола и 8% из полианетол. В высокой степени сшитые или разветвленные полимеры набухали в высоко кипящих растворителях и размягчались в широких пределах температур, что указывает на неоднородный характер этих полимеров.

При полимеризации в толуоле растворимые полимеры получают со сравнительно небольшим молекулярным весом. Низкий молекулярный вес полимеров, получающихся в этой системе, обусловлен передачей цепи к растворителю. Высокая активность толуола и алкилированных бензолов в реакциях передачи цепи широко известна^{147–150}. Передача цепи к растворителю подавляется в хлористом метиле, что приводит к получению полимеров с более высоким молекулярным весом. Однако по мере увеличения степени превращения передача цепи на полимер становится доминирующей, что приводит к увеличению количества высоко разветвленных и сшитых продуктов.

На рис. 2 показаны ИК спектры полипропенилбензола типа Штаудингера, полученного катионной полимеризацией. Пики 2963, 2878, 1464 и 1378 см^{-1} ясно показывают на присутствие метильных групп. Три резких

полосы и плечо за 3000 см^{-1} , так же, как полосы при 1493, 1453, 1032, 904, 775 и 697 см^{-1} , характерны для различных ароматических систем. При этом не имеется почти никаких или очень мало доказательств присутствия метиленовых групп. Так, возможно, что плечо при 2933 см^{-1} обусловлено в некоторой степени метиленовой группой. Пик при 1464 см^{-1} также мог бы быть отнесен к CH_2 -группе, хотя более вероятно, что он обусловлен CH_3 -группой. Полоса при 1270 см^{-1} не идентифицирована, но вряд ли она принадлежит метиленовому пику.

Из этого анализа следует, что полипропенилбензол, полученный по катионному механизму, образуется почти исключительно обычным при-

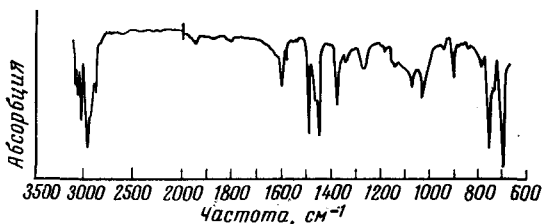


Рис. 2. ИК спектры полипропиленбензола, полученного катионной полимеризацией

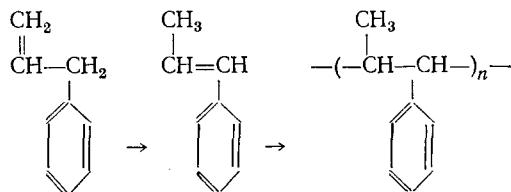
соединением в положение 1,2. Данные ЯМР, по-видимому, подтверждают этот вывод.

В самом деле, было бы удивительно, если бы постулированная Штаудингером полимеризация с присоединением в положение 1,3 действительно происходила в этом случае.

Для того, чтобы объяснить наличие основной цепи без метильных групп в качестве «подвесков» необходимо допустить следующую последовательность реакций: а) пропенилбензол изомеризуется в аллилбензол $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ перед распространением цепи; б) растущий ион карбония R^+ атакует аллилбензол, что приводит ко вторичному иону карбония $\text{R}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$; в) этот ион карбония изомеризуется с перемещением гидрид-иона в более стабильный ион $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5$, который является собственно иницилирующей цепью частиц.

Однако этот процесс в высшей степени маловероятен, так как образование аллилбензола из пропенилбензола энергетически невозможно. В действительности реакция должна идти в обратном направлении.

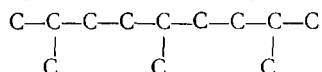
Мы подтвердили правильность этого последнего утверждения путем полимеризации аллилбензола и получения смеси полимеров, в которой один из компонентов, по-видимому, идентичен по данным ИК спектров тому, который был получен при полимеризации пропенилбензола. Очевидно, поэтому, что аллилбензол при электрофильной атаке (частично) изомеризуется в пропенилбензол до стадии развития цепи и что пропенилбензол затем полимеризуется по обычному 1,2-присоединению, т. е. по схеме:



Д'Алеллио с сотрудниками¹⁵¹ пришли к подобным же заключениям при полимеризации аллилбензола с различными катализаторами типа Циглера — Натта и катионными катализаторами.

в. Полиизобутилен

Идея полимеризации с внутримолекулярным гидридным перемещением вновь появилась в 1956 г. Русские авторы полимеризовали изобутилен, используя в качестве катализатора смесь $\text{AlEt}_3\text{—TiCl}_4$ ¹⁵². Полимеризацию проводили при различных температурах (от +75 до —25°) и был получен продукт с низким молекулярным весом (7300—10120). Странным образом было постулировано, что этот полиизобутилен содержит метильную группу при каждом четвертом атоме углерода:



Однако практически не было доказательств присутствия столь необычайной структуры. Вопреки утверждению, что эта структура будет подтверждена позднее, такая публикация не появилась, хотя авторы продолжали обсуждать эту проблему¹⁵³.

Совсем недавно Баскай и Лаппорт¹⁵⁴ повторили и широко изучили эту проблему, и на основе тщательной аналитической работы, сообщенной в деталях, пришли к выводу, что структура 1,3 была ошибочна.

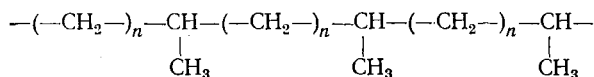
Таким образом, полиизобутилен, полученный с некоторыми катализаторами типа Циглера — Натта также имеет хорошо известную структуру *гем*-диметилметиленовых групп. Эта обычная структура была установлена еще в 1940 г. Томасом с сотрудниками¹⁵⁵, в противоположность утверждениям русских авторов¹⁵⁶, приписывающих это открытие Руденко в 1951 г.

Наконец, факт полимеризации изобутилена на этих катализаторах, совсем не следует считать странным. В катализаторе русских авторов соотношение $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ составляло 1:2, в то время как американские исследователи также использовали соотношение Al/Ti , равное 2. При этих соотношениях образуются кислые катализаторы, что и объясняет их активность по отношению к изобутилену. Другими словами, эти катализаторы должны содержать свободный TiCl_4 или EtAlCl_2 . Если соотношение Al/Ti увеличивается до 24, то никакой полимеризации не происходит, потому что в катализаторе уже не присутствуют какие-либо кислые частицы¹⁵⁴. Наблюдавшееся¹⁵² увеличение молекулярного веса с уменьшением температуры также типично для катионной полимеризации.

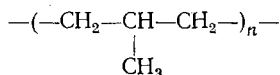
г. Полипропилен и полистирол

В 1961 г. Минес¹⁵⁷ в обзорной статье сообщил, что некоторые модифицированные катализаторы Циглера — Натта могут инициировать 1,3-полимеризацию. Известно, что полимеризация пропилена приводит к более или менее разветвленному полиэтилену, имеющему т. пл. 130°. При тщательном выборе катализатора полимеризация может быть направлена таким образом, чтобы пропилен полимеризовался частично в 1,2-, частично в 1,3-положениях и поэтому может получаться стереоспецифический полимер с заранее определенным числом метильных групп. К сожалению, работа, в которой описывается этот, совершенно необычайный процесс, очень противоречива. В соответствии с этой работой¹⁵⁸ фирмой Монсанто разработан и модифицирован катализатор Циглера — Натта, дающий полимер, в котором метильные группы распределены таким образом, что могут реализоваться всевозможные составы между чистым этиленом и полипропиленом. Могут быть получены полимеры

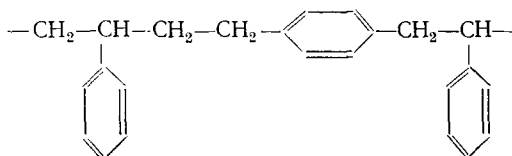
следующего строения:



где n — любое число больше 1. При этом, по-видимому, не происходит образования стереоблоков с распределением, обычным для сополимеров этилена с пропиленом, получаемых с катализатором Циглера — Натта. Утверждают также, что изобутилен может полимеризоваться через одну метильную группу с образованием эластичного каучукообразного полимера, напоминающего сополимер этилена и пропилена:



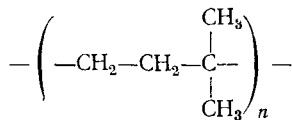
Наконец, установлено, что по этому методу стирол частично полимеризуется в положении 1,6:



Утверждают, что такой полистирол обладает кристаллической структурой и имеет гораздо более высокую температуру плавления, чем обычный (вероятно, атактический) полистирол. К сожалению, эти утверждения трудно проверить вследствие недостаточности сведений. Ранее упоминавшиеся русские исследователи¹⁵³ также говорят о синтезе полистирола с частичным присоединением в положении 1,6 при использовании многих «слабых» катализаторов Циглера — Натта. Хотя при этом и приведены некоторые экспериментальные данные, доказательств для такой необычной структуры все еще недостаточно. До тех пор, пока эти утверждения не исследованы в деталях, судить об их ценности преждевременно.

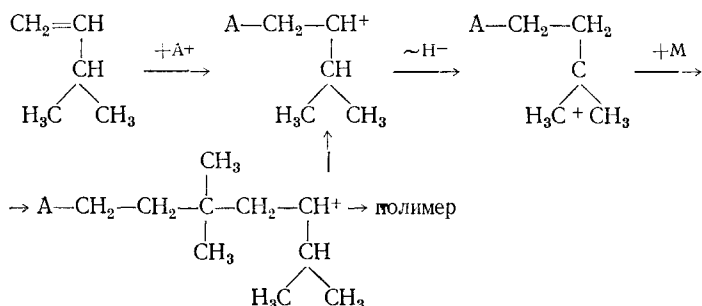
е. Поли(3-метилбутен-1)

Недавно впервые описан тщательно подтвержденный случай катионной полимеризации с внутримолекулярным гидридным перемещением^{159–165}. В процессе тщательного исследования катионной полимеризации предсказание Хаггинса¹⁶⁶ (т. е. возможность синтеза упорядоченных макромолекул при низких температурах) было применено к катионным системам при попытках получения кристаллических синдиотактических макромолекул с помощью низкотемпературной полимеризационной техники. Так, 3-метилбутен-1 полимеризовали в присутствии AlCl_3 и других подобных кислот Льюиса в галоидалькильных растворителях при -130° и получили бесцветный кристаллический полимер^{159, 167}. Полимер имел т. пл. $\sim 55^\circ$, растворялся в углеводородах и простых эфирах и имел молекулярный вес $\sim 55\,000$ (по вязкости). Дальнейшие исследования показали, что полимер не является синдиотактическим, а его кристалличность обусловлена симметричной структурой типа α, α -диметилпропана:



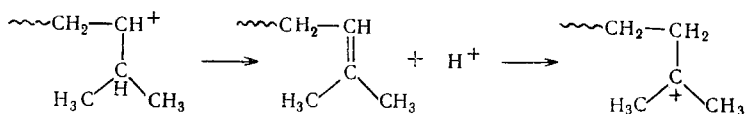
Это наблюдение предполагает преимущественный 1,3 тип полимеризации. Существенно, что полимер, полученный из 3-метилбутен-1 при температуре более высокой, чем -130° представляет собой аморфный каучукообразный продукт.

Механизм полимеризации может быть представлен следующим образом:



Положительный центр А, которым может быть протон при иницировании, или ион карбония в процессе роста цепи, атакуют молекулу мономера и дают начало вторичному иону карбония. При этом имеется третичный атом водорода, связанный с этим катионом. Этот атом водорода мигрирует в виде гидрид-иона ко вторичному иону карбония, причем образуется энергетически более выгодный третичный ион карбония. Выигрыш энергии при этом процессе составляет по меньшей мере 11 ккал/моль¹⁶⁸. Этот третичный ион карбония и служит собственно ведущей цепь частицей.

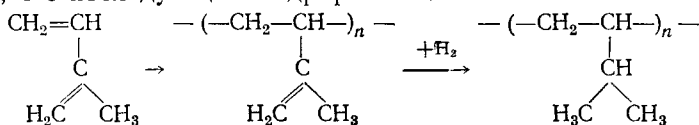
Гидридная перегруппировка может рассматриваться так же, как потеря протона с последующей реакцией протонирования:



Строение кристаллического полимера тщательно исследовано и подтверждено¹⁵⁹⁻¹⁶¹. Спектр ЯМР высокого разрешения содержал только два резких пика, характерных для CH_3 - и CH_2 -групп соответственно (рис. 3). Существенно, что соотношение CH_3/CH_2 , равное 1,5, соответствующее теоретическому значению (т. е. 6 метильных атомов водорода и 4 метиленовых), достигается только для кристаллического полимера, полученного при -130° . При более высоких температурах величина этого соотношения увеличивается до 2.

Приведенное выше заключение о строении было косвенно подтверждено спектром ЯМР изотактического поли(3-метилбутен-1) циглеровского типа, имеющего обычную структуру¹⁶⁹ «голова к хвосту» 1,2, показанную на рис. 4. Спектры ЯМР катионного и изотактического полимеров совершенно различны¹⁶¹.

Растворимая модель полимера поли(3-метилбутена-1) «голова к хвосту» была получена путем полимеризации изопрена специально в положении 3, 4 с последующим гидрированием¹⁶⁰:



ЯМР спектр этого полимера отличался от полученного по катионному механизму, но напоминал спектр полимера, полученного с катализатором Циглера.

Кристаллический катионный поли(3-метилбутен-1) существует в двух различных кристаллических фазах, которые называются α - и β -модификациями¹⁶⁷. Обе катионные формы отличаются от изотактического полимера, судя по их межплоскостным расстояниям, определенным рент-

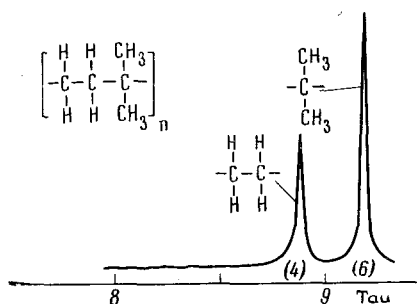


Рис. 3. Спектры ЯМР кристаллического катионного поли(3-метилбутен-1) при 200° (в C_4Cl_6)

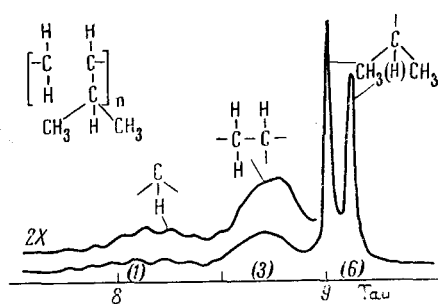


Рис. 4. Спектр ЯМР изотактического поли(3-метилбутена-1) при 200° (C_4Cl_6)

генографическим методом. α -Модификация более стабильна, чем β -форма. Повторяющееся расстояние в ориентированных α -образцах было найдено равным 7,8 Å, что указывает на две структурные единицы, приходящиеся на одно повторяющееся расстояние, если принять, что присоединение происходит в положение 1,3.

ТАБЛИЦА 2

Результаты исследования ИК спектров различных образцов поли (3-метилбутен-1)

Частота, cm^{-1}	Группа	Катионный $-CH_2-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-$ CH_3	Полиизопрен	
			Изоtaki- ческий	Гидриро- ван- ный
			$-CH_2-CH-$ $CH_3-CH-CH_3$	
1297, 725	$-CH_2-CH_2-$	<i>m, s</i>	—	—
1199, 1087 931, 905	$\begin{array}{c} C \\ \\ -C-C-C- \\ \end{array}$	<i>w, vw v w, m</i>	—	—
1185, 956	$\begin{array}{c} C \\ / \quad \backslash \\ C \quad C \\ \quad \\ -C-C-C- \end{array}$	—	<i>m, w</i>	<i>m, w</i>
1112, 1057 916	$\begin{array}{c} C \\ \\ -C-C-C- \\ \quad \backslash \\ C \quad C \end{array}$	—	<i>vw, w, w</i>	<i>vw, vw</i>

s — сильное, *m* — среднее, *w* — слабое, *v* — очень

Были изучены ИК спектры катионного и изотактического поли(3-метилбутен-1) и гидрированного 3,4-полиизопрена и большая часть полос была идентифицирована. Основные данные этого исследования приведены в табл. 2.

Масс-спектроскопическое исследование также ясно указывает на принципиальные различия в строении продуктов, полученных по катионному механизму и изотактических образцов, полученных с катализатором Циглера — Натта¹⁶⁰.

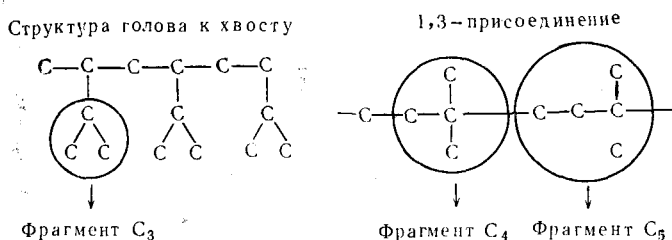
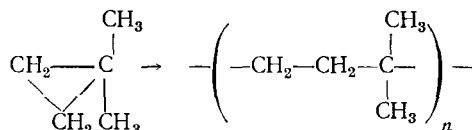


Рис. 5. Расположение фрагментов в различных структурах поли(3-метилбутена-1)

Недавно Кетли¹⁷⁰ представил прямые доказательства для 1,3-структуры катионного поли(3-метилбутен-1). Он полимеризовал 1,1-диметилциклопропан в присутствии бромистого алюминия и нашел, что ИК спектры полимера те же самые, что и для полимеризованного по катионному механизму 3-метилбутена-1, что указывает на ту же самую структуру:



Кеннеди с сотрудниками¹⁶⁰ предприняли дальнейшее исследование для определения соотношения продуктов 1,3- и 1,2-присоединения в катионном поли(3-метилбутене-1). На этот чрезвычайно трудный вопрос сегодня можно ответить определенно для некоторых условий. Было найдено, что два независимых метода подходят для определения относительного преобладания 1,3- и 1,2-структур. Этими методами являются пиролиз в сочетании с количественным структурным анализом газообразных продуктов с помощью газовой хроматографии и количественная ИК спектроскопия жидкого пиролизата. Различные образцы поли(3-метилбутена-1) были подвергнуты тщательному пиролизу и анализу газовых фракций. Пиролиз изотактического полимера и гидрированного 3,4-полиизопрена протекает с выходом 65,4—66,7 мол. % фрагментов C₃, что указывает на большое количество боковых изопропильных групп. В противоположность этому из аморфного катионного образца поли(3-метилбутена-1) получено (при охлаждении газов до —96°) только 20,7 мол. % фрагментов C₃. Также в изобутиленовой фракции изотактического образца и гидрированного полиизопрена обнаружено только 9,1 и 5,3 мол. % изобутилена соответственно, в то время как в катионном продукте обнаружено 30,0 мол. % этой фракции. Эти и другие результаты¹⁶⁰ могут быть легко объяснены, если предположить, что фрагментация при пиролизе происходит так, как это показано на рис. 5.

Полный анализ данных, полученных для катионных полимеров, син-

тезированных при $-78 \div -96^\circ$ показывает, что 30% полимера представляют собой продукт 1,2-присоединения «голова к хвосту».

Инфракрасный анализ жидких фракций, полученных при пиролизе в высоком вакууме в нашей лаборатории подтверждает выводы, полученные при количественной газовой хроматографии. Существенно, что катионные пиролизаты показали отчетливые полосы, характерные для групп $\text{CH}_2=\text{CH}-$, но не $-\text{CH}=\text{CH}-$ и $\text{CH}_2=\text{C}$, в то время как изотактические

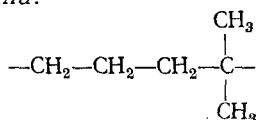
образцы и гидрированный полиизопрен показали почти исключительно последние полосы и практическое отсутствие $\text{CH}=\text{CH}$ -полос. Был предложен механизм, объясняющий эти результаты¹⁶⁰. Соотношение высот ИК пиков оказалось полезным при определении вклада структуры 1,2 в катионные полимеры. Так, из сравнения удельных высот пиков было рассчитано, что вклад структуры 1,2 составляет 30%, что находится в хорошем соответствии с независимыми результатами, полученными из данных газовой хроматографии¹⁶⁰.

Сопоставление кристаллических образцов, полученных при низких температурах и аморфных образцов, полученных при более высоких температурах, продолжается. Исходя из предварительных данных можно полагать, что при понижении температуры 1,2-присоединение замедляется, а 1,3-присоединение становится преобладающим. Это может объяснить тот факт, что кристаллический полимер получается только при возможно более низкой температуре.

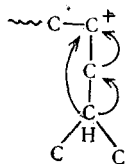
Эти результаты согласуются с данными Фридмана и Моритца¹⁷¹, которые показывают, что если бензол алкилировать 3-метилбутеном-1 в присутствии AlCl_3 при 21° , то образуется главным образом 2-фенил-3-метилбутан (1,2-присоединение) в то время как при -40° получается почти исключительно 2-фенил-2-метилбутан (1,3-присоединение).

ж. Поли(4-метилпентен-1) и его гомологи

3-Метилбутен-1, 4-метилпентен-1 и 5-метилгексен-1 представляют собой гомологический ряд. Таким образом, можно ожидать, что внутримолекулярное гидридное перемещение будет происходить также и с последними двумя мономерами. Действительно, спектры ЯМР позволяют предположить, что происходит изомеризация преимущественно типа 1,4 и 1,5, если 4-метилпентен-1 и 5-метилгексен-1 полимеризуются в присутствии катализатора типа кислоты Льюиса при низких температурах (-73°)¹⁶⁵. На спектрах ЯМР низкотемпературного катионного поли(4-метилпентена-1) обнаруживаются только два резких пика, характерных для CH_3 - и CH_2 -групп. Это согласуется с *гем*-диметильной структурой α,α -диметилбутанового типа:



Соответственно этому имеется по крайней мере два направления миграции гидрид-иона: по одному направлению происходит 1,3-перемещение, по другому — 1,2-перемещение, т. е.



Последние исследования с использованием дейтерированного мономера в лаборатории автора¹⁶⁵ указывают, по-видимому, на то, что миграция гидрида происходит предпочтительнее путем последовательного 1,2-перемещения, чем путем скачкообразного перемещения 1,3.

Аналогичная ситуация имеет место для 5-метилгексена-1, за исключением того, что в этом случае путь перемещения гидрид-иона удлиняется еще на одну CH_2 -группу. Спектр ЯМР поли(5-метилгексен-1), полученного при -78° , указывает на присутствие преимущественно 1,5-структуры, в то время как обычное 1,2-присоединение происходит, по-видимому, если полимеризацию проводят при 0° .

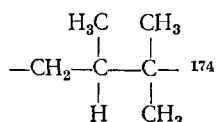
Вопрос о том, связан ли механизм гидридного перемещения с однократным длинным скачком гидрид-иона или с рядом коротких 1,2-перемещений, пока еще не разрешен. Эдвардс и Чемберлен¹⁶⁴ постулировали многоступенчатый гидридный сдвиг. Они аргументируют тем, что если путь гидридного перемещения увеличивается, то количество мигрирующих гидрид-ионов существенно подавляется. Например, перемещение 1,2 для 3-метилбутена-1 происходит полностью, в то время как перемещение 1,3 для 4-метилпентена-1 происходит лишь в значительной степени, а 1,4-перемещение для 5-метилгексена-1 при 0° практически вообще не происходит. Такая же тенденция наблюдается и при более низких температурах.

2. Полимеризация с внутримолекулярным перемещением метильной группы

Возможно, что подобно полимеризации с гидридным перемещением, может происходить также миграция метильной (или алкильной) группы, т. е. изомеризационная полимеризация. Эдвардс и Чемберлен изучили полимеризацию 3,3-диметилбутена-1 и 4,4-диметилпентена-1 и доказали, что в последнем случае происходит полимеризация с перемещением метильной группы¹⁶⁴. Им не удалось полимеризовать первое соединение, что было отнесено за счет сильных пространственных затруднений, связанных с обычной 1,2-полимеризацией. Однако 3,3-диметилбутен-1 может быть введен в реакцию полимеризации в присутствии комплексных металлалкильных катализаторов с образованием высокоплавкого продукта¹⁷², а также может полимеризоваться по катионному механизму¹⁷³.

Мейер¹⁷³ проводил реакцию этого мономера с BF_3 в газовой фазе и получил смесь олигомеров (главным образом тримеров). ИК спектры этого продукта показывают, что по крайней мере 50% мономера входят в состав полимера без перегруппировки. Другая половина продукта не была идентифицирована за исключением того, что были обнаружены винильные связи. Эти данные заставляют предположить, что в процессе полимеризации протекают глубокие и сложные перегруппировки.

Недавно в лаборатории автора было найдено, что 3,3-диметилбутен-1 может быть легко превращен в полимер с высоким молекулярным весом, в котором элементарные звенья имеют почти исключительно следующую структуру:

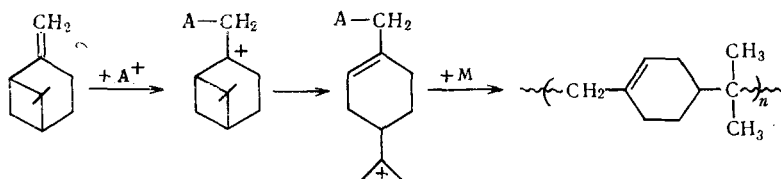


Отмечается, что спектр ЯМР поли(4,4-диметилпентена-1) указывает на обычную полимеризацию типа 1,2¹⁶⁴. К сожалению, при этом не приведены экспериментальные данные.

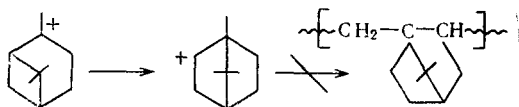
3. Изомеризационная полимеризация терпенов

Робертс и Дэй¹⁷⁵ исследовали полимеризацию α - и β -пиненов с катализаторами Фриделя — Крафтса в толуоле при 40—45°. В сравнимых условиях β -изомер полимеризуется гораздо более энергично, чем α , с более высокой конверсией и превращается в полимер с более высокой температурой размягчения.

Механизм полимеризации обоих изомеров различен. Авторы нашли, что β -изомер дает моноциклический полимер, и исходя из показателя преломления и данных озонирования предложили следующий механизм (несколько модифицированный путем допущения необходимости сокатализатора и присутствия противоиона AlCl_4^-):

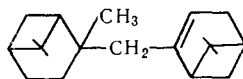


Таким образом, каждой ступени распространения цепи предшествует изомеризация. Другое важное наблюдение заключается в том, что легкость полимеризации не обусловлена метиленовой двойной связью, т. е. было найдено, что метилениклогексан практически не реакционноспособен. По-видимому, движущей силой этого процесса полимеризации является выделение четырехчленного кольца и ослабление напряженности молекулы. Интересно отметить, что реакция не идет по пути, который был бы аналогичен превращению пинена в структуру изоборнила:



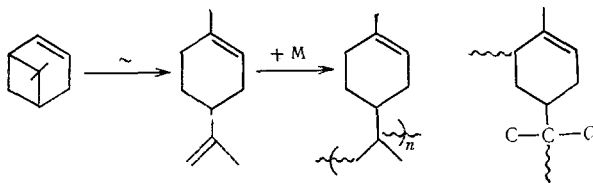
Выигрыш энергии, достигаемый при полном элиминировании бициклической структуры и насыщении иона карбония путем «алкилирования» другого мономера должен быть значительно большим, чем при любом альтернативном пути сохранения фиксированной бициклической структуры (или конденсированных циклобутан-циклогексановых колец или двух конденсированных циклопентановых колец).

Если α -пинен реагирует в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса, то образуется большое количество димеров, содержащих неизомеризованные единицы мономера с одной двойной связью на молекулу. Авторы полагают, что передача водорода происходит в процессе димеризации и предлагают одну из следующих возможных структур для димера:



Робертс и Дэй¹⁷⁵ предположили, что образование твердого полимера из β -пинена протекает через стадию изомеризации в лимонен, который затем превращается в полимер. Однако ожидаемое по этой схеме образование полилимонена не объясняет того факта, что в процессе полимеризации исчезает значительно больше, чем одна двойная связь на молекулу.

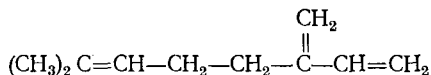
кулу прореагировавшего мономера. Так, было постулировано¹⁷⁵, что двойные связи в различных молекулах реагируют друг с другом и взаимно насыщаются с образованием сшивок. Видимо, ожидаемый (аналогичный поли-β-пинену) полимер не образуется из α-пинена:



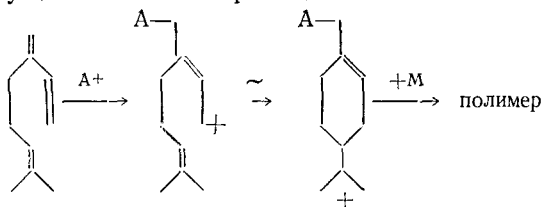
Робертс и Вард¹⁷⁶ вновь исследовали строение поли-β-пинена с помощью ИК спектроскопии и показали, что элементарное звено не может быть исключительно таким, как предполагалось ранее. Однако накапливались доказательства того, что исходная структура состоит преимущественно, если не исключительно, из $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ единиц.

Так, Марвел с сотрудниками¹⁷⁷ сообщили, что β-пинен при полимеризации с катализаторами Циглера также образует эту же повторяющуюся единицу. В качестве доказательства приводятся данные ИК и УФ спектроскопии.

Недавно Марвел и Хва¹⁷⁸ нашли, что полимеризуемый по катионному механизму (с $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$) мирцен:

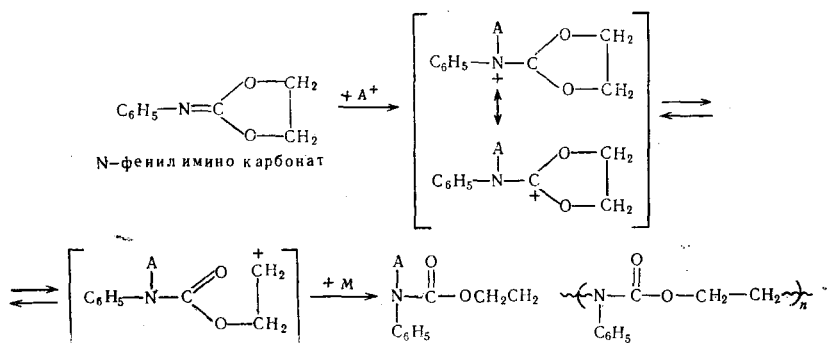


образует полимер, содержащий только одну двойную связь на мономерную единицу. Эти и другие доказательства, по-видимому, указывают на то, что структура катионного полимирцена идентична поли-β-пинену. Соответственно электрофильная полимеризация мирцена может рассматриваться, как протекающая последовательно через две ступени. Первая ступень связана с обычной 1,4-реакцией конъюгированных двойных связей, после чего с участием оставшейся внешней двойной связи происходит циклизация с образованием шестичленного кольца. Стабильность этого кольца и образование стабильного третичного иона карбония являются движущей силой этой реакции:



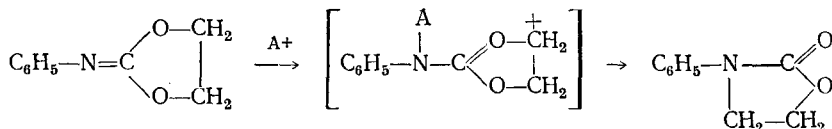
4. Полимеризация циклических имино-карбонатов

Необычная катионная полимеризация с раскрытием кольца, включающая электронную перегруппировку, была недавно открыта Мукаяма с сотрудниками¹⁷⁹. Эти авторы нашли, что если циклические имино-карбонаты взаимодействуют с кислотами Льюиса (BF_3 , TiCl_4 и т. д.), то получают полиуретаны. Механизм их образования включает образование иона карбония и представляет собой первый катионный синтез полиуретанов. Полимеризация может быть представлена следующей схемой:

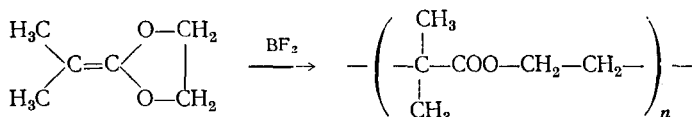


Полученный полиуретан с чередованием «голова к хвосту» находится в таком же отношении к обычным (диизоцианатным) полиуретанам, как нейлон 66 к нейлону 6 (капролактаму).

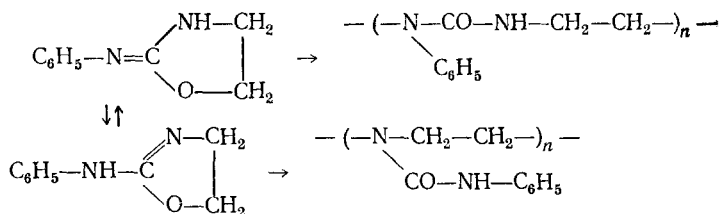
Интересно, что если в качестве катализатора был взят хлористый алюминий или хлористый литий, то происходила внутримолекулярная перегруппировка, при этом был выделен 3-фенилоксазолидин-2:



Аналогичным образом ацеталь диметилкетена¹⁷⁹ образует полимер под влиянием трехфтористого бора:



Подобным же образом¹⁷⁹ 2-фенилиминооксазолидин и его таутомерная форма 2-амино-2-оксазолидин в присутствии катионного катализатора превращается в смесь поли(этилен-N-фенилмочевины) и в полимер типа полиэтиленимина:



V. КАТИОННЫЕ АСПЕКТЫ КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С МЕТАЛЛАЛКИЛАМИ И КАТАЛИЗАТОРАМИ ЦИГЛЕРА — НАТТА

Циглеру и его сотрудникам принадлежит честь открытия и развития широкого класса катализаторов, известных под названием координационно-анионных катализаторов. Их основополагающие исследования по полимеризации бутадиена литием¹⁸⁰ и бутиллитием^{181–186}, а также этилена бутиллитием¹⁸⁷ и триэтилалюминием^{188–190} представляют собой классические примеры координационно-анионной полимеризации с простыми металлоорганическими катализаторами, а их открытие «комплексных» катализаторов¹⁹¹, состоящих из металлоорганических соединений и со-

единений переходных металлов, открывает эпоху стереоспецифического катализа. Натта и большая группа его сотрудников внесли большой вклад в расширение области и возможностей применения координационно-анионного катализа, в изучение механизма, получения и характеристики стереорегулярных полимеров¹⁹². Недавно Ванденберг¹⁹³ разработал близкие к этому типу катализаторы, которые могут инициировать полимеризацию некоторых мономеров по катионному механизму. Есть все основания полагать, что это послужит началом исследования большой новой области координационной полимеризации с помощью катализаторов с двойственными функциями.

Открытие Циглера¹⁹¹ вызвало целую лавину различных композиций катализаторов для полимеризации широкого круга мономеров^{172, 194–196}. Если определить катализаторы циглеровского типа как такие, которые содержат металлоорганические соединения (соединения восстанавливающих металлов) I–III групп и соединения переходных металлов IV–VIII групп, то очевидно, что при этом возможны сотни тысяч комбинаций. Очевидно, что эти комбинации не могут иметь одинаковых свойств и действовать по одному механизму. В настоящем обзоре сделана попытка упростить эту массу данных, с целью их обсуждения, путем группировки этих комбинаций по принципу механизма полимеризации, хотя большинство механизмов и не установлено с полной определенностью.

Наиболее выдающаяся особенность алкилов металлов в качестве катализаторов заключается в стереоспецифичности их действия. При рассмотрении в этом аспекте всей области таких катализаторов выявляется одна основная особенность. Эта особенность состоит в координации мономера с одной частью сложного катализатора перед присоединением мономера к частично стабилизированному концу полимерной цепи. Координация происходит благодаря взаимодействию (перекрыванию) π -электронов или свободных пар электронов мономера с вакантными орбитами металлического компонента. Конец полимерной цепи фиксирован в данном положении и частично стабилизирован благодаря влиянию простого или сложного противоиона. Такая полимеризация рассматривается как «координационная» или «координированная» для того, чтобы подчеркнуть координацию мономера. Необходимо отметить, что первоначальное применение этих терминов часто означало или координацию компонентов катализатора или механизма полимеризации в целом.

Катионные аспекты стереоспецифических катализаторов обсуждаются здесь в примерном порядке возрастания электрофильности катализаторов для простых металлалкилов и смешанных катализаторов циглеровского типа. Изменение характера связи полимер — катализатор перекрывает весь спектр свойств от карбаниона до иона карбония, так как механизм полимеризации меняется в зависимости от электрофильности катализатора. Изотактичность полиолефинов и *цис*-1,4-структуры полидиенов принимаются как доказательство того, что полимеризация протекает по координационному механизму. Изменения в тактичности (стереорегулярности) сопоставляются с изменением характера связи полимер — катализатор, степенью электрофильности компонентов катализатора, характером стереорегулирующей поверхности и условиями полимеризации.

Мортон^{197, 198} обсудил важное значение электрофильного характера катиона в органических соединениях щелочных металлов для различных реакций. Роха¹⁹⁹ составил обзор по полимеризации диолефинов, показав значение электрофильности металлического компонента катализатора. В этом обзоре, по сути дела, будет сделана попытка рассматривать координационную полимеризацию, вызываемую широким кругом металлоорганических катализаторов подобным же образом, независимо от меха-

низмов иницирования и распространения цепи. Обсуждение будет ограничено полимеризацией олефинов, винильных мономеров и диолефинов, хотя очевидно, что координационно-анионный и катионный механизмы равным образом применимы к полимеризации под влиянием алкилов металлов, полярных мономеров, таких как альдегиды и кетоны.

Строение мономера может помочь определить механизм полимеризации в зависимости от способности конечной группы растущей цепи стабилизировать карбанион, радикал или ион карбония. Если катализатор обладает способностью иницировать все три типа полимеризации, то механизм, вообще говоря, будет определяться особенностями строения мономера и условиями полимеризации²⁰⁰. Это положение часто применимо для катализаторов Циглера — Натта и вызывает значительную путаницу в литературе. С другой стороны, именно в этой многосторонности действия и заключается причина, почему эти катализаторы приобрели столь важное значение. Их развитие достигло такой стадии, когда изобретательные специалисты-эксперты по катализаторам начинают изготавливать их подобно портным «точно по мерке», с точным соответствием свойств для полимеризации данного мономера и по механизму, оптимальному для получения желаемой микроструктуры полимера.

Сегодня одна из наиболее важных проблем в отношении этих катализаторов состоит в детальной характеристике конфигураций активных центров и структуры поверхности, которые влияют на стереоспецифичность. Из недавней публикации Боор²⁰¹ о структуре активных центров катализаторов Циглера и механизму их действия видно, что прогресс происходит и в этой области. Когда это будет выполнено, мы вступим в эру истинно селективного катализа.

1. Общий механизм

Может быть прослежен непрерывный спектр изменения характера связи между активным концом полимерной цепи и противоионом от максимально анионного до катионного характера этой связи. Если учесть факторы, связанные с комплексообразованием мономера и его ориентацией, то можно ожидать, что механизм полимеризации и стереорегулярность полимера будут изменяться, как это показано в табл. 3.

«Простой» полимеризацией названа здесь обычная полимеризация по анионному, радикальному или катионному механизмам, при которой активный конец растущей цепи, в основном, свободен и не подвергается воздействию инициатора или противоиона. Основное ориентирующее влияние возникает при взаимодействии между мономером и концевой группой растущей цепи. При этом электростатические и пространственные взаимодействия обычно проявляются в отталкивании и способствуют образованию синдиотактической структуры (*ddldldl*).

При этом достигается лишь низкая степень стереорегулярности, потому что силы, ориентирующие мономер, очень слабы. Так, стереорегулярность достигается только при использовании некоторых мономеров и при низких температурах. Увеличение стереорегулярности может быть достигнуто в некоторых случаях путем использования других сил, ориентирующих мономер, а не катализатором или концевой группой полимерной цепи, но это возможно лишь при использовании ограниченного круга соединений (канальные комплексы, полимеризация в твердой фазе и т. д.).

«Простые» полимеризационные системы выпадают из данного обзора и далее не обсуждаются.

«Координационная» или «координированная» полимеризация происходит путем координации мономера с одной частью катализатора, обычно

с металлическим центром, перед присоединением к растущей полимерной цепи. При этом происходит поляризация и такая ориентация мономера относительно конца цепи, которая благоприятствует изотактическому чередованию (ddddlllll). Селективность изотактического присоединения повышается с увеличением ограничений при приближении мономера к связи катализатор — полимер. Таким образом, изотактичность повышается с увеличением прочности связи катализатор — полимер с увеличением прочности комплекса мономер — катализатор, с увеличением ориентирующего характера и жесткости стереорегулирующей «поверхности». Однако эти факторы вызывают, в конечном счете, уменьшение активности катализатора. «Поверхностью» может служить и растворимый асимметричный противоион, но наиболее эффективной, как известно, в настоящее время является твердая поверхность, которая полностью исключает приближение мономера к активному центру с одной из сторон.

Мономеры, имеющие свободные пары электронов (такие, как виниловые простые эфиры, эфиры акриловой кислоты и т. д.), которые дают комплексы с электрофильным металлическим центром, могут подвергаться изотактической полимеризации даже с растворимым катализатором. Для мономеров с низкой полярностью может потребоваться, чтобы полимерная цепь была связана с твердой поверхностью в несольватирующей среде. Для α -олефинов необходимы наиболее жесткие ограничения в отношении приближения мономера к активному центру и наивысшая степень координации на активном центре для того, чтобы достигнуть изотактического присоединения, и в настоящее время высокая стереоспецифичность достигается только с гетерогенными катализаторами типа Циглера — Натта.

Координационно-радикальный механизм, представленный в табл. 3, может рассматриваться как крайний из типов, возможных для катализаторов Циглера — Натта. Этот механизм предложен для многих реакций с катализа-

ТАБЛИЦА 3

Спектр свойств катализаторов полимеризации винильных и олефиновых мономеров

Механизм полимеризации	Координационная полимеризация			
	Простая полимеризация		Координационная полимеризация	
	анионный механизм	радикальный механизм	катионный механизм	радикальный механизм
Тип катализатора	M^+R^-	$M-R$	$M^{\delta+}-R^{\delta-}$	$M-R \cdot MX_n$
Связь катализатор — R	ионная	ковалентная	частично ионная	ковалентная
Степень разделения связи катализатор — R	высокая	высокая	низкая	низкая
Электрофильность катализатора	—	—	средняя	средняя
Стереорегулирующая «поверхность»	—	—	простая	сложная
Стереорегулярность	синдио	синдио	изо	изо
Степень стереорегулярности	низкая	низкая	низкая	средняя
			высокая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высокая	низкая
			синдио	синдио
			низкая	низкая
			ионная	ионная
			средняя	средняя
			низкая	низкая
			простая	сложная
			изо	изо
			низкая	средняя
			высо	

торами Циглера — Натта. Такой механизм наиболее вероятен для некоторых органических соединений переходных металлов с высокой валентностью, особенно при полимеризации этилена. Следовало бы ожидать, что изотактичность поли- α -олефинов, получаемых по радикальному механизму, будет несколько ниже, чем в случае координационно-анионного механизма, потому что ковалентная связь $M-R$ не может способствовать поляризации мономера. Вследствие этого координационно-радикальная полимеризация не должна быть особенно селективной в отношении присоединения «голова к хвосту», и случайное присоединение «голова к голове» могло бы нарушить регулярность полимера. Этот радикальный механизм менее обычен, чем координационно-анионный, главным образом, потому, что: а) большинство активных металлоорганических катализаторов обладают явно выраженным ионным характером; б) асимметрические мономеры гораздо легче поляризуются и подвергаются более легко полимеризации по координационно-анионному или катионному механизму.

Если координационный центр катализатора обладает высокой электрофильностью, а связь металл — углерод (если она имеется) мало реакционноспособна, то легко поляризующиеся мономеры могут превращаться в ионы карбония и подвергаться координационно-катионной полимеризации. Хотя при этом имеются в виду не протонные механизмы, представляется все же наиболее вероятным, что вода и другие примеси, содержащие протоны, участвуют в стадии иницирования.

Этот взгляд на координационную полимеризацию с катализаторами типа Циглера не зависит от того, связан ли конец растущей полимерной цепи с металлами I—III группы или с переходным металлом. Оба типа связи могут быть получены в зависимости от алкилирующей способности алкилов металлов по отношению к соединению переходного металла. В обоих случаях ионный характер связи $M-R$ может заметно меняться с электроотрицательностью катиона, т. е. в зависимости от того, осуществляется ли эта связь с самим металлом, металлом в окисленном состоянии и с лигандом. Ионный характер связи $M-R$ растущей цепи способствует поляризации мономера, образующего π -комплекс, а также благоприятствует полимеризации «голова к хвосту». Изотактическое чередование достигается тогда, когда мономер координационно соединен с металл-углеродной связью растущей цепи и когда приближение мономера к месту его координации происходит только по одному наиболее благоприятному направлению. Ориентация мономера обуславливается прежде всего пространственными факторами, которые определяются структурой поверхности и концевыми группами растущей цепи.

Хотя синдиотактическое чередование происходит преимущественно при «простых» механизмах, а изотактическое при координационных, в последнем случае также возможно синдиотактическое чередование. Это происходит, когда мономер может образовывать комплекс с обоими концами металл-углеродной связи при активном конце растущей цепи при регулярно чередующемся присоединении. Синдиотактический 1,2-полибутадиен был получен с $AlEt_3$ и триацетилацетонатом ванадия при соотношении $Al/V > 9$ ²⁰². При этом принимают координационно-анионный механизм, так как при иницировании полимеризации радиоактивным $Al(C_2H_5)_3$ в полимере был найден углерод C^{14} . Авторы предположили, что винильная группа последней присоединившейся мономерной единицы остается координированной с катализатором, что заставляет следующую молекулу мономера координироваться в другом положении, так что для полимера принимается энантиоморфная конфигурация. Синдиотактический полипропилен также был получен²⁰³, но с малой степенью стереорегулярности, по-видимому потому, что полимерная цепь не координи-

ровалась достаточно прочно с поверхностью катализатора для того, чтобы вызывать альтернирующее присоединение мономера. Более высокая стереорегулярность была достигнута со специальным ванадиевым катализатором при -78° и при высокой концентрации мономера²⁰⁴. При этом было получено недавно некоторое подтверждение координационно-анионного механизма²⁰⁵.

При координационно-анионной полимеризации с одними лишь алкилами металлов I—III групп координация мономера происходит путем перекрывания π -электронных орбит олефина с вакантными sp^3 гибридными орбитами (металла). Так как это взаимодействие очень слабое, то оно дает наибольший эффект с легко поляризуемыми мономерами. При координационной полимеризации на катализаторах циглеровского типа достигается более прочная координация мономера путем перекрывания его π -электронов с вакантными d -орбитами переходного металла. Эти координационные комплексы имеют строение того типа, который предложил Дьюар²⁰⁶, Чатт и Дункансон²⁰⁷, и который Косси²⁰⁸ применил к циглеровским катализаторам (рис. 6). π -Электроны перекрываются с $d_{x^2-y^2}$ -электронами переходного металла и одновременно возникает дативная связь d_{xy} -электронов переходного металла с разрыхляющими орбитами олефина. Прочность комплекса возрастает с увеличением числа d -электронов, доступных для обратной отдачи, и вызывает уменьшение активности катализатора.

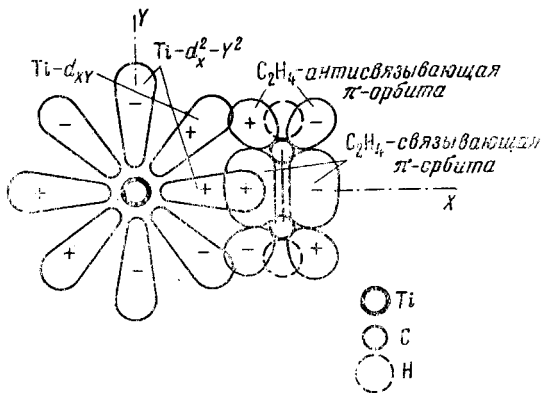


Рис. 6. π -Связь между титаном и этиленом. Электронные плотности орбит показаны схематически

Если полимеризация протекает при связи углерод — атом переходного металла, то этот тип комплекса ослабляет связь металл — углерод и облегчает ее гомолитическое расщепление²⁰⁹ с миграцией полимерного радикала к одному концу комплексно связанного мономера. Если цепь растет с участием связи углерод — атом металла I—III групп или если действует катионный механизм, то комплекс мономер — переходный металл служит, главным образом, для ориентации и введения мономера в цепь в изотактической последовательности.

Мономер, связанный в виде π -комплекса, подвергается *цис*-раскрытию двойной связи в процессе присоединения к металл-углеродной связи. Доказательства этого были получены путем успешной полимеризации олефинов с внутренней двойной связью и характеристики диизотактических полимерных структур^{210, 211}.

2. Анионная полимеризация

Полимеризация, инициированная алкилами металлов или алкильными производными наиболее электроположительных металлов I—III групп, обычно называется анионной полимеризацией, так как растущий конец полимерной цепи несет отрицательный заряд. Однако становится все более очевидным, что катион металла играет важную роль в комплек-

сообразовании с мономером и его активации в этих системах^{196, 212}. Мы предпочитаем относить эти системы к координационно-анионному механизму, потому что комплексообразовательная функция катиона представляет собой важную отличительную черту.

В качестве «простой» анионной полимеризации рассматривается такая, в которой растущий анион является в основном свободным ионом, а катион только поддерживает электронейтральность. Возможно, что в действительности не существует таких систем, в которых катион не был бы тем или иным путем ассоциирован с мономером и не оказывал бы на него полярное или пространственное влияние до присоединения мономера к аниону. Однако практически можно определить простую анионную полимеризацию как такую, в которой стереорегулярность получаемого полимера аналогична стереорегулярности при свободно-радикальной полимеризации. Микроструктура при этом стремится быть синдиотактической, и стереорегулярность обычно достигается только при очень низких температурах. Такая стереорегулярность не может быть отнесена за счет стереоспецифического катализа.

В соответствии с этим определением анионную полимеризацию можно ожидать только в том случае, когда катионом служит катион одного из наиболее электроположительных металлов, причем катион сильно сольватирован, а полимерный анион хорошо стабилизирован резонансом. Эти условия часто встречаются с натрием^{213–215} или с калием^{216, 217} в полярных основных растворителях с полярными мономерами или диенами.

Литий- и магнийалкильные катализаторы образуют связь металл — полимер существенно ковалентного характера, и катионы этих металлов образуют прочные координационные комплексы с нуклеофилами. Поэтому такие катализаторы будут инициировать простую анионную полимеризацию только в наиболее благоприятных условиях, т. е. в растворителях основного характера и с мономерами, из которых образуется резонансно-стабилизированный полимерный анион. В качестве примеров стереорегулярной анионной полимеризации можно привести полимеризацию α -метилметакрилата, который превращается в синдиотактический полимер в присутствии алкиллития в 1,2-диметоксизтане при -60° ^{218, 219} или с гриньяровским катализатором при -40° ²²⁰.

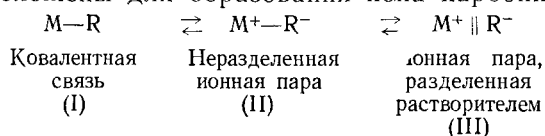
Если литий-алкильный катализатор применяют в несольватирующей среде, например, в алифатических углеводородах, то связь полимер — литий имеет недостаточно ионный характер, чтобы инициировать анионную полимеризацию, так что мономер должен сначала образовать комплекс с вакантной орбитой лития. На мономере, входящем в этот комплекс, индуцируется частичный положительный заряд, и это облегчает миграцию полимерного аниона к наиболее электрофильному атому углерода комплексно связанного мономера. Этот тип полимеризации правильно называть координационно-анионным; он будет рассмотрен в следующем разделе. Нет каких-либо доказательств того, что алкильные производные металлов менее электроположительных, чем литий или магний, могут инициировать простую анионную полимеризацию.

3. Координационно-анионная полимеризация в присутствии металлалкилов как катализаторов

Координационно-анионная полимеризация может быть определена как такой процесс, при котором каждая мономерная молекула вступает в комплексное соединение с металлом и поляризуется положительным центром (катализатора) перед тем, как присоединится к растущему

аниону. Таким образом, главными особенностями, которые отличают координационно-анионную полимеризацию от «простой» анионной полимеризации, являются следующие: а) связь металла с концевым атомом углерода растущей цепи имеет существенно ковалентный характер; б) на энергию активации влияет электрофильная часть катализатора, которая вызывает комплексообразование и поляризацию мономера; в) полимер мигрирует, как анион к положительному концу поляризованной двойной связи мономера, в то время как отрицательный конец этой двойной связи одновременно присоединяется к положительно заряженному металлу; г) растущая полимерная цепь никогда не свободна полностью от металла; д) предпочтительная ориентация мономера будет обычно приводить к изотактической структуре.

Для некоторых катализаторов имеется возможность действовать либо по анионному, либо по координационно-анионному механизму в зависимости от природы мономера, растворителя и от условий полимеризации. Это становится более ясным, если принять во внимание, что ионизация металл-углеродной связи¹⁹⁶ протекает через стадии, аналогичные тем, которые предположены для образования иона карбония²²¹:



По мере изменения характера связи $Me-C$ от ковалентной до ионной, можно ожидать уменьшения участия металлического противоиона в комплексообразовании и поляризации мономера. Это вытекает из того факта, что ионизация происходит потому, что катион имеет низкую электроотрицательность или он сильно сольватирован. В обоих случаях катион будет иметь лишь небольшую тенденцию к координации с π -электронами мономера, так что иницирование будет происходить прежде всего путем атаки карбаниона на поляризованную обедненную электронами двойную связь.

В структуре (I) и, вероятно, в структуре (II) частичный отрицательный заряд на алкильной группе слишком слаб, чтобы иницировать анионную атаку на мономер; таким образом, координация мономера с вакантными орбитами металла должна предшествовать стадии иницирования.

Уэльсман²¹² рассматривает такую полимеризацию, как катионное иницирование с анионным распространением цепи, даже в случаях применения в качестве катализаторов высокоионных алкильных производных щелочных металлов. Связь $Al-C$ в триэтилалюминии ослабляется вследствие координации алюминия с электронодонорными растворителями²²². Естественно ожидать, что координация металла с мономером также будет ослаблять связь $Me-C$ и облегчать миграцию карбаниона. Реакция диметилбериллия со слабыми кислотами подтверждает концепцию первоначальной электрофильной атаки мономера металлом за счет вакантных орбит с последующей реакцией с карбанионом. Коатс и Хук²²³ нашли, что скорость расщепления (связи $Be-C$) под действием слабых кислот уменьшается в порядке $ROH > R_2NH > RSH$, который соответствует способности гетероатома давать координационные соединения с бериллием, но не кислотности этих соединений.

Металлалкилы покрывают почти весь спектр от ковалентной до ионной связи, так что выбор катализатора может быть сделан на основе требований к каждому данному мономеру и желаемому типу стереорегулярности. Конечно, после первого присоединения мономера ионный ха-

раक्टर связи полимер — металл становится наиболее важным. Степень ионизации будет зависеть от потенциала ионизации металла, резонансной стабилизации аниона и сольватации катиона. Первые два фактора определяются выбором металла и мономера. Сольватация катиона может изменяться в зависимости от изменения степени основности растворителя, концентрации мономера и температуры реакции. Поэтому с сильно сольватирующим мономером или слабо сольватирующим растворителем можно было бы ожидать изменения стереорегулярности полимера как функции температуры реакции и концентрации мономера вследствие изменения сольватации катиона в зависимости от этих факторов. При низких температурах сольватированный катион устойчив, и при этом происходит анионная полимеризация с синдиотактическим чередованием вследствие отталкивания между анионом и электроотрицательной группой мономера. При более высоких температурах слабо сольватированный катион может терять сольватирующие группы (растворитель, основание Льюиса или мономер) и возвращаться к более ковалентному состоянию, при котором происходит координационно-анионная полимеризация с образованием изотактического полимера. Во многих статьях обсуждается каталитическая активность и микроструктура полимера, в зависимости от свойств связи металл — полимер^{196, 199, 224–227}, реакционной среды^{225, 228–230}, наличия ионных пар^{227, 231} и вклада *p*-характера ковалентной связи^{226, 231}.

а. Алкильные производные щелочных металлов

Алкильные производные наиболее электроположительных элементов (Cs, Rb, K, Na) сильно ионизированы в твердом состоянии и требуют только слабо сольватирующей среды (растворитель + мономер) для того, чтобы существовать в форме (III), которая инициирует нестереоспецифическую анионную полимеризацию. Однако в углеводородных растворителях алкилы натрия (алфиновые катализаторы *)^{224, 232–234}, алкилы калия^{217, 224, 235} и алкилы рубидия²²⁴ — все могут катализировать синтез изотактического полистирола.

При использовании этих катализаторов комплекс катиона с мономером настолько непрочен, что для достижения достаточной ориентации, необходимой для стереоспецифичности, требуется низкая температура полимеризации и наличие твердой поверхности. Браун, Хернер и Керн²²⁴ показали, что с увеличением электроположительности металла в металл-алкильном соединении для получения изотактического полистирола (растворитель — гексан) требуется все более низкая температура полимеризации, которая изменяется в следующей последовательности (RNa — 20°; RK — от —60 до —70° и RRb — 80°). Они установили корреляцию между изотактичностью и скоростью полимеризации как функцию катализатора, температуры или растворителя. Однако с алфиновым катализатором стереоспецифичность, полимеризации стирола не зависит от скорости²³⁵. Механизм «спиральной» полимеризации, который предложили Хам²³⁶ и Шварц²³⁷, также недостаточен для объяснения влияния температуры, так как возможность случайного чередования нескольких последовательных изотактических звеньев должна быть той же самой при постоянной температуре, в том же растворителе для всех катализаторов.

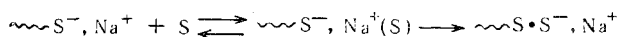
В соответствии с общей концепцией координационно-анионной полимеризации приведенные выше результаты могут быть объяснены различной способностью катионов к образованию комплексов с мономером.

* Хотя Мортон²³⁵ предложил свободно-радикальный механизм для алфинового катализатора, Натта и Дануссо²³⁸ полагают, что этот механизм является анионным.

Наименее электроотрицательный катион будет образовывать наименее прочный комплекс с мономером и будет требоваться наиболее низкая температура для того, чтобы получить комплекс с достаточной стабильностью для изотактического присоединения. Поэтому алкильные производные тяжелых щелочных металлов представляют собой наименее эффективный класс координационно-анионных катализаторов, и они действуют по координационному механизму только в очень специальных условиях*.

Мортон и Тэйлор²³³ нашли, что алфиновые катализаторы, с которыми получается 1,4-полибутadiен, являются плохими катализаторами для синтеза изотактического полистирола и наоборот. Они пришли к выводу, что мономер адсорбируется или образует комплекс и ориентируется на поверхности нерастворимого катализатора.

Шварц с сотрудниками²⁴⁰, исходя из данных кинетики полимеризации винилпиридина и стирола в присутствии натрия, пришли к выводу, что распространение цепи включает две последовательные стадии. На первой стадии мономер образует комплекс с катализатором. На второй стадии, определяющей скорость всего процесса, комплекс перегруппировывается с удлинением цепи полимера. Для полимеризации стирола эти стадии представляются следующим образом:



Алкильные производные натрия и калия также полимеризуют метил-метакрилат в изотактический полимер при низких температурах и в углеводородных растворителях^{218, 219, 224, 241}. Точно так же, как для стирола, стереоспецифичность увеличивается с уменьшением ионного характера металл-углеродной связи и с увеличением способности катиона металла к образованию комплекса с мономером, т. е. в порядке ($K < Na < Li$).

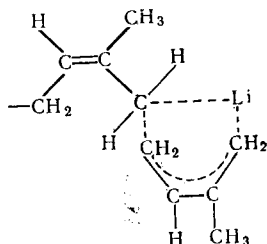
Литийорганические катализаторы успешно применяли для стереоспецифической полимеризации различных винильных мономеров и диолефинов. Они были тщательно рассмотрены в последних обзорах^{195, 196, 199, 242} и здесь не будут детально обсуждаться, за исключением иллюстраций некоторых доказательств, которые подтверждают катионную атаку лития на мономер.

Литиевые катализаторы гораздо более стереоспецифичны, чем другие щелочные металлы и эффективны даже в гомогенной системе вследствие сильной способности лития к координации с мономером. Боун и Ледвит¹⁹⁶ включили в свой обзор прекрасное обсуждение механизма полимеризации с литиевыми катализаторами. Ключевая особенность этого механизма заключается в координации мономера с литием путем перекрывания орбит π -электронов олефина с вакантными s - или p -орбитами лития, перед тем как происходит внутримолекулярная перегруппировка, связанная с миграцией карбаниона к более электрофильному атому углерода поляризованного мономера.

Катионная функция лития еще более очевидна при полимеризации диолефинов. Здесь способность лития к образованию комплекса с обоими двойными связями должна рассматриваться как первая причина образования 1,4-*цис*-полимера. Роджерс²⁴³, а также Синн и Онзагер²⁴⁴ считают, что на первой стадии изопрен реагирует с мономерным литийорганическим соединением с образованием литийорганического 1,4-*цис*-изопре-

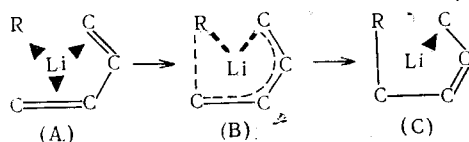
* Дополнительное замечание в подтверждение этого тезиса: с тех же позиций Мелведев и Гантмахер²³⁹ обсуждают координационно-анионную полимеризацию диенов и влияние сольватации катиона на механизм этого процесса.

нового комплекса. Рост цепи происходит, когда этот комплекс реагирует с ассоциированным алкиллитиевым соединением²⁴⁴. Псевдо-шести-членную кольцевую структуру обычно используют для изображения комплекса, как это показано ниже для изопрена^{196, 226, 244, 245}:



Стирнс и Форман²²⁶ считают, что активированный диолефин присоединяется, в основном, в виде бирадикала к частично поляризованной ковалентной литий-углеродной связи. Льюисовские основания изменяют способ присоединения диолефина от положения 1,4 в положение, главным образом, 1,2, и это обычно приписывают увеличению ионного характера связи лития с полимерной цепью в результате сольватации лития^{225, 226, 246, 247}.

Однако хорошо известная способность литийорганических соединений находиться в ассоциированной форме или образовывать комплексы с электронодонорными соединениями²⁴⁸⁻²⁵⁰ хорошо подтверждает механизм, связанный с катионной атакой катиона лития на мономер перед анионным присоединением. Обладая тремя орбитами, доступными для координации, мономерный алкиллитий должен быть способен образовывать комплекс с обоими двойными связями диолефина для того, чтобы обеспечить ориентацию мономера для получения *цис*-1,4 полимера, и при этом иметь еще орбиту, доступную для образования ассоциированных частиц в углеводородных растворителях. Орбиты электронов лития, по-видимому, направлены тетраэдрически. Глядя на вершину тетраэдра так, что четвертая орбита лития находится над плоскостью бумаги и перпендикулярно к ней, комплекс может быть представлен структурой (А):



В переходном состоянии (В) для стадии присоединения структура будет напоминать псевдошести-членную кольцевую структуру, показанную ранее. Вновь образовавшаяся в стадии (С) *цис*-двойная связь, по-видимому, не расположена благоприятно для перекрывания ее π -электронов с орбитами лития, когда связь $\text{Li}-\text{C}$ ковалентна; тем самым орбиты лития освобождаются для комплексообразования со следующей молекулой мономера. Та же самая модель применима к димерам алкиллития, в которых литий имеет две доступных орбиты.

В растворителях сильно основного характера, таких как тетрагидрофуран, литий образует комплексы, включающие две молекулы основания²⁴⁸⁻²⁵⁰. В таких условиях только одна орбита доступна для координации с мономером, а связь $\text{Li}-\text{C}$ — становится более ионной, причем оба фактора благоприятствуют присоединению в положение 1—2. С ассоциатами алкиллития, большими по размеру, чем димер, карбанион, связывающийся с ними мостиковой связью, взаимодействует так же как и

сильные основания Льюиса. Этим обусловлено более высокое содержание 1,2-структуры (75—80%), которое обнаруживается для первых немногих бутadiеновых звеньев, связанных с бутиллитием в бензольном растворе¹⁸⁶, по сравнению с высокомолекулярным продуктом (20%)²²⁵. Предполагается, что в ионных системах анионы имеют аллильную структуру. В случае сильной сольватации и наличия резонансно-стабилизированного аниона могут образоваться разделенные растворителем ионные пары^{246, 250, 251} или свободные ионы²⁵², и полимеризация становится «простой» анионной.

Сополимеризация стирола с диолефинами дает дальнейшее доказательство того, что координация мономера с катионом предшествует присоединению.

Коротков²²⁵ показал, что при гомополимеризации стирол более реакционноспособен, чем бутadiен, но при сополимеризации бутadiен реагирует первым со скоростью, соответствующей его гомополимеризации, а по исчерпанию бутadiена полимеризуется стирол со скоростью своей гомополимеризации. Этот интересный результат воспроизвел Кунтц²⁵³, и аналогичные результаты получили Спирин с сотрудниками²⁴⁵ для системы изопрен — стирол. По-видимому, комплекс диена с литием более прочен, чем комплекс стирола с литием, поэтому стирол исключается из участия в комплексообразовании. Образование комплекса с катионом в большей степени, чем с анионом или с металл-углеродной связью подтверждается тем, что диены образуют с кислотами Льюиса более стабильные комплексы, чем стирол²⁵⁴. Необходимо подчеркнуть, что селективная координация мономера — не единственный фактор, влияющий на реакционную способность при сополимеризации. Важнейшее значение имеет относительная реакционная способность различных полимерных анионов. Анионы, в большей степени стабилизированные резонансом, более легко образуются и являются менее реакционноспособными со-мономерами при полимеризации.

Натта, Фарина и Донати¹²⁴ нашли, что комплекс оптически активного простого этилметилового эфира с бутиллитием инициирует асимметрическую полимеризацию оптически неактивных сложных эфиров сорбиновой и β -стирилакриловой кислот. Это существенно подтверждает тот взгляд, что ориентация мономера происходит во время координации с литием путем пространственного взаимодействия с асимметрическим лигандом. Подобным же образом асимметрические полимеры были получены с использованием оптически активного 2-метилбутиллития, где асимметрическая полимерная цепь направляет ориентацию мономера.

Хотя убедительные факты могут быть приведены в пользу координации мономера с катионом перед присоединением, пока нельзя ответить на вопрос о том, происходит ли комплексообразование по связи алкил — металл растущей цепи, или со вторым атомом металла в димере, или в более высокоагрегированном комплексе. Полиизопропениллитий в углеводородах ассоциирован в пары²⁵⁶ или агрегирован по 3—4 молекулы²⁵⁶. Тенденция алкильных производных лития, магния и алюминия образовывать ассоциированные частицы обусловлена теми же особенностями, которые влияют на комплексообразование и ориентацию мономера. Поэтому нельзя считать необоснованной ту точку зрения, что два или более металлических центра действуют согласованным образом для большинства стереоспецифических катализаторов, однако существуют лишь косвенные доказательства этого. Для алкиллитиевых катализаторов имеются указания, что стереоспецифическая полимеризация стирола инициируется ассоциированными частицами катализатора²⁵⁷, возможно, с участием воды²⁵⁸. Вероятно, наилучшее подтверждение приведенных

выше взглядов связано с комплексными катализаторами типа Циглера — Натта и Фурукава (CaZnR_4)²⁶⁰, которые проявляют наивысшую стереоспецифичность, если в комплексный катализатор входят два различных металла.

б. Алькильные производные металлов II группы

В соответствии с обсуждением полимеризации в присутствии алкильных производных щелочных металлов наименее стереоспецифичными катализаторами винильной полимеризации должны быть такие, которые содержат наименее электроотрицательные металлы, обладающие *p* или *d* связывающими орбитами. На этом основании можно ожидать увеличения стереоспецифичности с различными вариантами, обусловленными строением мономера, при синтезе изотактического или *цис*-1,4-полимера в порядке: $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} \ll \text{Mg} \ll \text{Be}$.

По-видимому, очень мало известно о простых алкильных катализаторах бария, стронция и кальция. Можно предсказать, что они должны быть подобны натрий- и калийалкилам, которые требуют специальных условий и специально выбранных мономеров для достижения достаточно интенсивной катионной атаки на мономер для стереорегулярного присоединения. Фурукава^{260, 261} получил слабокристаллические изотактические полимеры из стирола и эфиров акриловой кислоты при использовании комплексов этих металлов с ZnR_2 . Однако стереоспецифичность в этом случае приписывают многоцентровой координации с использованием двух металлических центров²⁵⁹.

В присутствии реактива Гриньяра и магнийалкилов получают изотактические полимеры из стирола²²⁰, метилметакрилата^{262–266}, винилпиридина²⁶⁷ и, вероятно, из простых виниловых эфиров^{268, 269}. С алкилами бериллия также получается изотактический поливинилпиридин²⁶⁷, но с меньшей кристаллическостью, чем в случае алкилов магния.

Натта с сотрудниками²⁶⁷ предположил, что азот пиридина координируется с металлалкилом, обеспечивая стереорегулярное присоединение. Активность и стереоспецифичность различных металлалкильных катализаторов объясняется на основе ионного характера связи металл — углерод в собственной электроположительности металла. Если электроположительность слишком низка, — стереоспецифичность подавляется. Если она слишком высока, — комплекс металл — азот слишком стабилен для того, чтобы быть активным. Интересно отметить здесь, что это соответствие свойств катализатора будет обычно сохраняться для всех мономеров, содержащих группы более нуклеофильные, чем двойная связь. Для олефинов прочные комплексы необходимы, чтобы активировать двойную связь, и только в редких случаях, таких как комплексы олефинов с платиной, они слишком стабильны, чтобы быть активными в полимеризации.

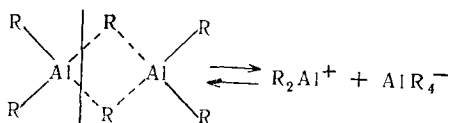
С алкилами цинка и кадмия стереоспецифическая полимеризация в отсутствие сокатализаторов не осуществляется успешно, по-видимому, потому, что эти алкилы не образуют достаточно прочных комплексов с мономерами, а связь металл — углерод слишком ковалентна. Фурукава с сотрудниками впервые сообщил²⁷⁰, что кадмийалкилы инициируют винильную полимеризацию, но позднее было показано^{271, 272}, что кислород действует как сокатализатор, а реакция имеет радикальный характер. Подобным же образом свободные радикалы образуются в случае цинк-алкилов^{271–273} и винильных мономеров. Однако с мономерами, имеющими более основной характер и более легко поляризуемыми такими как окиси олефинов и альдегиды, цинкалکیلные катализаторы действуют по координационно-анионному механизму²⁵⁹.

в. Алкилы металлов III группы

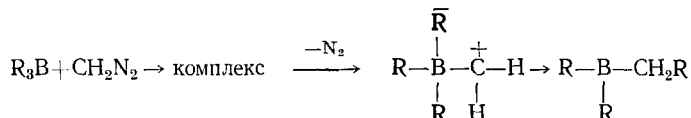
Триалкилбор был впервые описан как новый анионный инициатор для полимеризации винильных соединений²⁷⁴, хотя это и показалось маловероятным, учитывая недостаточно ионный характер связи бор — углерод. Эта ошибка была быстро устранена, как только обнаружилось, что в реакции участвуют свободные радикалы^{275, 276} и что кислород, перекиси, соли серебра и меди действуют как сокатализаторы^{272, 277}. Алюминийалкилы также могут инициировать радикальную полимеризацию в присутствии кислорода^{271, 272}, но в случае алкилов цинка, кадмия или бора продукты полимеризации не стереорегулярны. Таким образом, комплексообразования между катализатором и мономером, по-видимому, не происходит.

Были сообщения о том, что алюминийалкилы дают стереорегулярные полимеры со стиролом и более полярными мономерами²⁷⁸, для которых возможен координационный механизм. Эти реакции должны быть аналогичны стереоспецифической координационно-анионной полимеризации альдегидов, в которой наиболее электроотрицательная группа в мономере образует комплекс с алюминием перед присоединением мономера к цепи²⁷⁹. Стереоспецифичность приписывают образованию комплекса, который имеет конфигурацию, обеспечивающую максимальное расстояние между связями.

При полимеризации этилена с алюминийалкилами^{188–190} не может проявиться стереоспецифичность, но обычно принимается, что сначала происходит атака этилена электрофильным атомом алюминия, после чего происходит присоединение алкильной группы к этилену, связанному в комплексе. Такой взгляд существует независимо от того, рассматривается ли алюминий как мономерный²⁸⁰, с мостиковой связью²⁸¹ или ионизированный²⁸², и требуется ли согласованная реакция между двумя атомами алюминия и одной молекулой этилена²⁸³. Циглер сообщил, что в случае этилена реакция роста происходит не только с алкилами алюминия, но и с алкилами лития¹⁸⁷, диалкилами бериллия, диалкилами магния и триалкилами индия^{190, 284}. Все эти катализаторы существуют в виде ассоциированных частиц с «электроно-дефицитными» мостиковыми связями, и эта особенность привела Патата и Синна²⁸¹ к заключению, что мостиковые связи существенно необходимы для полимеризационной активности. Возможно, что это правильно, но необходимо заметить, что алкильные мостиковые комплексы существуют только тогда, когда алкилы металлов сильно электрофильны, и алкильные группы несут частичный отрицательный заряд. Эти основные особенности присущи всем ранее упомянутым механизмам. Таким образом, вместо требующихся мостиковых структур можно объединить как ионные алкилы натрия, так и мономерные алкилы цинка на основе недостаточной электрофильности обоих типов для комплексообразования и поляризации этилена. Тот факт, что мономерные алюминийалкильные соединения, такие как триоктилалюминий, могут вызывать рост цепи этилена, делает ионный механизм также менее вероятным потому, что ионизация протекает, вероятно, через стадию димера и она могла бы привести к пространственно-затрудненному иону $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4^+$:



Можно ожидать, что алкильные производные бора неактивны в координационно-анионной полимеризации олефинов, потому что связь бор—углерод недостаточно ионная. Полимеризация диазومتана с алкилборным катализатором, о которой сообщили Баун, Ледвитц и Маттис²⁸⁵, представляет собой специальный случай реакции роста. По-видимому, наиболее вероятен здесь координационный механизм, однако не установлено, мигрирует полимерная цепь в виде карбаниона или радикала. Если комплекс между диазOMETаном и бором разлагается на бор-карбеновый комплекс, то полимерная цепь может мигрировать в виде карбаниона, причем движущей силой процесса оказывается электрофильный ион карбония:



Если же разложение комплекса приводит к метиленовому дирадикалу, то следует ожидать гомолитического разрыва связи В—R.

г. Алкильные производные металлов IV группы

Отсутствуют конкретные доказательства того, что алкильные производные олова или свинца могут инициировать координационно-анионную полимеризацию, что находится в соответствии с ковалентным характером связи этих металлов с углеродом и их низкой электрофильностью. Реакции полимеризации, инициированные этими катализаторами, по всей вероятности, протекают по свободно-радикальному механизму.

Реакции полимеризации с участием алкилов переходных металлов IV—VIII групп, обсуждаются в разделе 5, б, где указано, что эти же самые катализаторы могут действовать также по координационно-анионному механизму. Хотя имеются примеры реакций полимеризации, инициированных чистыми алкильными производными переходных металлов, обычно катализаторы получают реакцией соединений переходных металлов с алкильными производными металлов I—III групп. Такие комбинации рассматриваются как катализаторы типа Циглера и описаны в следующем разделе.

4. Катализаторы типа Циглера

Широкий круг композиций катализаторов, которые могут быть получены комбинацией восстанавливающих соединений металлов I—III групп с соединениями переходных металлов IV—VIII групп, делают возможной полимеризацию мономеров с большим разнообразием свойств. Многие ранние работы, проведенные с катализаторами типа Циглера, были посвящены выяснению влияния состава катализатора на активность, молекулярный вес полимера, микроструктуру и стереорегулярность полимера. В последние годы стала распространяться точка зрения, что изменения в составе катализаторов Циглера часто вызывают изменения в механизме полимеризации. Даже относительно небольшие изменения в соотношении алкила металла к переходному металлу могут вызывать изменение механизма.

Например, полимеризация стирола с катализатором $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}/\text{TiCl}_4$ протекает как анионная при $\text{Li}/\text{Ti} > 2,7$; как координационно-анионная при $\text{Li}/\text{Ti} = 1,75 - 2,7$, и как катионная при $\text{Li}/\text{Ti} < 1,70$ ²⁸⁶. С катализатором $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3/\text{TiCl}_4$ полимеризация стирола идет как координирован-

ная анионная при $Al/Ti > 2,5$ и как катионная при $Al/Ti < 1$ ²⁸⁷. Различия в результатах, которые были получены с аллилбензолом¹⁵¹, N-винилкарбазолом²⁸⁸, простыми виниловыми эфирами²⁸, диенами^{289, 290} и т. д., по-видимому, объясняются изменениями в механизме в связи с изменениями в соотношении составных частей катализатора. При полимеризации пропилена изотактический полимер обычно загрязнен небольшими количествами низкомолекулярного атактического полимера, который образуется либо вследствие участия в процессе нестереоспецифичных участков катализатора, либо потому, что часть катализатора действует по катионному или радикальному механизму.

Катализаторы типа Циглера были тщательно рассмотрены в ряде обзоров и были обсуждены различные механизмы^{172, 192, 195, 196, 291, 292}. По общему мнению, перед внедрением мономера по связи металл — углерод на конце растущей цепи происходит образование комплекса мономера с электрофильным переходным металлом. Этот катионный характер обычен для всех важных механизмов, которые были предложены независимо от того, рассматривается ли механизм роста цепи как свободно-радикальный^{208, 293–295}, ионный^{212, 280, 296} или координационно-анионный^{281, 297} и принимается ли в качестве активного центра алкилированный переходный металл^{208, 293, 298–307}, алкил-металл, адсорбированный на соединении переходного металла, причем рост цепи происходит с участием связи непереходной металл — углерод^{308–310} или, наконец, «мостиковой» связи^{281, 311} или микродефектов поверхности нерастворимого соединения переходного металла³¹².

В нашем изложении катализаторы грубо объединены в порядке возрастания электрофильности. В рамках этого обзора сделаны попытки показать, что катализаторы типа Циглера проявляют спектр свойств от анионных до радикальных и до катионных. Особенно подчеркнут термин «координированная» или «координационная» стереоспецифическая полимеризация, для того чтобы показать, что электрофильная атака на мономер имеет решающее значение, независимо от природы ведущих цепь частиц.

а. Координационно-анионная полимеризация

Натта с сотрудниками³¹³ изучили относительную реакционную способность различных винильных ароматических мономеров с использованием катализаторов, полученных из $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$. Результаты были нанесены на $\sigma - \rho$ диаграмму Гаммета, при этом было получено отрицательное значение величины ρ для всех пространственно незатрудненных мономеров. Это указывает, что реакционная способность увеличивается в присутствии электронодонорных заместителей, которые увеличивают электронную плотность на винильной группе. Поэтому стадией, определяющей скорости процесса, в этих реакциях полимеризации, является электрофильная атака положительным металлическим центром двойной связи мономера.

Дануссо распространил эту реакцию на различные замещенные винильные ароматические мономеры³¹⁴ и обсудил механизм реакции, основанный на этих результатах²⁸⁷. Некоторые из его выводов, полезные для этого обзора, приведены ниже.

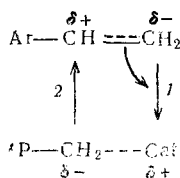
1. При использовании катализатора $Al(i-C_4H_9)_3/TiCl_4$ для сополимеризации стирола и замещенных стиролов соотношение реакционных способностей показывает, что при отношении $Al/Ti < 1$ происходит катионная сополимеризация, а при отношении $Al/Ti > 2,5$ происходит координационно-анионная сополимеризация.

2. Стереоспецифическая координационно-анионная полимеризация пространственно незатрудненных мономеров следует правилу Гаммета³¹⁵. Отрицательный наклон прямой (отрицательное значение величины ρ) указывает на то, что реакции присоединения (роста цепи) благоприятствуют электронодонорные заместители, таким же образом как в катионной полимеризации³¹⁶. Противоположные результаты были получены с обычными анионными катализаторами (сплава Na—K или LiC₆H₅ в эфире) и со свободно-радикальными катализаторами (перекись бензоила).

3. Относительно малый угол наклона прямой (т. е. малая величина ρ) указывает на то, что поляризация, индуцируемая комплексобразованием мономера с электрофильным центром, связана только с частичным зарядом. Слабая поляризация мономера подтверждается тем фактом, что винилциклопропан не изомеризуется в процессе координационно-анионной полимеризации, однако он изомеризуется при обычной катионной полимеризации³¹⁷.

4. Хотя полимеризация является анионной — в том смысле, что конец растущей цепи представляет собой отрицательный ион, — реакция кинетически определяется катионной атакой на мономер со стороны противоиона.

5. Координационно-анионная полимеризация иллюстрируется схемой:



в которой процесс 2 образования ковалентной связи должен наступать вслед за процессом 1 — координации вступающих в реакцию молекул мономера с катализатором.

Вывод Дануссо о том, что мономер только слабо поляризован в комплексе, должен быть, конечно, справедлив и для стереоспецифических координационно-анионных катализаторов, таких как AlR₃/TiCl₃, которые используются для полимеризации α -олефинов. Если бы это было не так, то происходил бы быстрый обрыв цепи путем отрыва гидроксида сильно поляризованным мономером. Это, по-видимому, происходит в случае использования в катализаторах сильно кислых алкилметаллхлоридов. Например, полипропилен получается лишь в виде масел с низким молекулярным весом при использовании катализатора RAlCl₂/TiCl₃³¹⁸, а полиэтилен получается в виде масла с катализатором R₃Al₂Cl₃/TiCl₄ в реакционноспособных галоидалкильных растворителях³¹⁹.

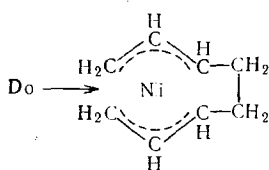
На стадию координации в сильной степени влияет замена в катализаторе одного переходного металла другим. Например, титан и ванадий — наиболее популярные переходные металлы в катализаторах Циглера, но они проявляют совершенно различные свойства³²⁰. Далл'Аста³²¹ показал, что циклобутен полимеризуется в полициклобутен при соотношении компонентов катализатора Al(C₆H₁₃)₃/VCl₄, равном 2,5 в гептане при —50°, но с катализатором 3 Al(C₂H₅)₃/TiCl₄ в тех же условиях получается преимущественно *цис*-1,4-полибутадиеновая структура. Отсюда можно предположить различные механизмы координации олефинов на этих двух катализаторах.

Натта с сотрудниками^{169, 192, 297, 308, 322} привел веские доказательства в пользу координационно-анионного механизма, в котором электроположительный металл образует комплекс с мономером и поляризует его, а полимерный анион присоединяется к положительно поляризованному атому углерода мономера. Один из пунктов, используемых для подтверждения анионного механизма, состоит в том, что порядок реакционной способности этилена, пропилена и бутилена противоположен тому, который наблюдается с катионными катализаторами. Более низкую реакционную способность пропилена и бутилена по сравнению с этиленом приписывают электронодонорным алкильным группам²⁹⁷, однако пространственные затруднения, по-видимому, лучше объясняют это явление. На пространственные затруднения указывает влияние объема замещающих групп, расположенных на некотором расстоянии от двойной связи. Например, реакционная способность резко уменьшается в ряду пентен-1 > 4-метилпентен-1 >> 4,4-диметилпентен-1, хотя основность двойной связи должна меняться в этих случаях лишь очень слабо.

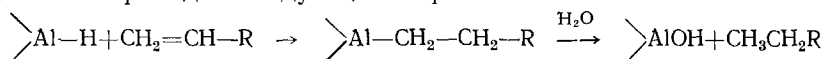
По сообщению Натта с сотрудниками²¹⁴, лучшим доказательством пространственных затруднений при комплексообразовании мономера служат данные по сополимеризации этилена с ациклическими и циклическими олефинами. Были изучены бутен-2, циклобутен, циклопентен, циклогексен и циклогептен. За исключением циклобутена, эти мономеры не вступали сколько-нибудь успешно в гомополимеризацию, они могли быть сополимеризованы с этиленом, но не с α -олефинами. Циклогексен и циклооктен³²³ вступают в сополимеризацию значительно труднее, чем циклопентен или циклогептен, и только с двумя последними оказалось возможным получить сополимер с альтернирующими звеньями — этилен-циклический олефин. Легкая сополимеризация циклогептена с этиленом приведена как доказательство того, что гомополимеризация не удастся, главным образом, вследствие пространственных затруднений при комплексообразовании. Большую реакционную способность циклопентена по сравнению с циклогексеном приписывают сочетанию меньших пространственных затруднений и большого напряжения кольца по двойной связи, что способствует уменьшению энергии активации для *цис*-раскрытия двойной связи. Эти результаты подтверждают, что мономер должен войти в комплексное соединение и поляризоваться под влиянием электрофильного центра перед присоединением к растущей полимерной цепи.

Интересно, что Натта с сотрудниками³¹³ показали, что изопропильная группа в *p*-положении в стироле уменьшает реакционную способность мономера в большей степени в силу пространственных затруднений, чем вследствие полярного эффекта. Подобным же образом Овербергер и Анг³²⁴ нашли, что *p*-трет.-бутилстирол трудно полимеризуется. Это наводит на мысль, что пространственные затруднения при комплексообразовании возникают вследствие взаимодействия с предпоследним членом в растущей полимерной цепи³²⁵.

Некоторое углубление в природу стадий координации и присоединения может быть достигнуто в связи с работами по циклоолигомеризации, о которых сообщил Вильке³²⁶. Бутадиен может быть превращен в несколько изомеров циклодекатриена при использовании катализаторов $(C_2H_5)_2AlCl/TiCl_4$, $AlEt_3/CrO_2Cl_2$ и $AlEt_3$ /ацетилацетонат никеля. При использовании никелевого катализатора как для тримера бутадиена, так и для димера, было выделено промежуточное соединение: π -комплекс с открытой цепью. Строение димера с открытой цепью показано ниже, где Do = основание Льюиса, имеющее значительный объем, а никель имеет, очевидно, нулевую валентность:



Существование структуры с открытой цепью было показано путем реакции этого двустороннего π -комплекса с R_2AlH и гидролизом для получения *n*-октана. Известно, что с простыми олефинами этот тип восстановления проходит следующим образом³²⁷:

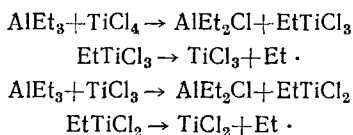


Реакция Вильке протекает так же, за исключением того, что олефин, находящийся в виде π -комплекса, присоединяется по связи $Al-H$. Это подтверждает предложенный Натта механизм для катализаторов Циглера, согласно которому олефин, находящийся первоначально в виде π -комплекса с титаном³¹¹, далее присоединяется по связи $Al-R$ каталитического комплекса. Вильке удалось также получить сополимеры из двух молей бутадиена и одного моля этилена для получения циклогексадиена, причем показано, что π -комплекс этилена также реакционно-способен.

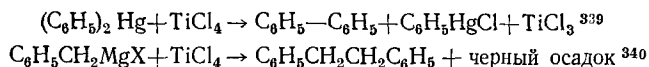
б. Координационно-радикальная полимеризация

По мере того как активная связь металл — углерод приобретает более ковалентный характер, увеличивается тенденция к гомолитическому расщеплению ее и полимеризации по радикальному типу. Такому направлению благоприятствует связь алкила с переходным металлом в одном из его высших валентных состояний или связь с непереходным металлом IV или V группы. Можно ожидать, что такие катализаторы будут инициировать полимеризацию как по обычному «простому» свободно-радикальному механизму, так и по координационно-радикальному. В этих системах стереоспецифичность обычно подавляется, потому что действуют оба механизма и потому, что при получении полимерной структуры «голова к хвосту» радикальное присоединение к двойной связи менее селективно.

Реакция между восстановителями — металлалкильными соединениями — и соединением переходного металла протекает через ряд алкилированных соединений переходного металла, которые могут разлагаться на соединения переходного металла с низшей валентностью и свободные радикалы^{294, 299, 328-342}:



Часто сообщалось о разложении титанорганических соединений с образованием свободных радикалов^{299, 331, 333-338}. Таким образом, фенильные радикалы образуются в реакциях:



которые были описаны в 1892 и 1924 гг. соответственно. Дальнейшая судьба радикалов зависит, главным образом, от условий реакции и может заключаться в отрыве водорода от растворителя^{298, 330, 331, 341}, димеризации^{330, 342}, диспропорционировании^{330, 331, 342} или в отрыве галоида от галоидного соединения переходного металла^{330, 332, 342}. Показано, что продукты диспропорционирования возникают при бимолекулярном диспропорционировании алкилгалогенидов титана^{307, 343}, подобный же вывод был сделан для ванадиевых катализаторов^{307, 343, 344}. Неудача попыток уловить свободные радикалы относится к одной из двух последних реакций^{345, 346}.

Отмечается, что продукты радикального распада катализаторов циглеровского типа инициируют полимеризацию различных мономеров^{293, 333, 335, 347, 348}. Очевидно, что тенденция к свободно-радикальной полимеризации есть функция мономера. Натта²⁹⁷ утверждает, что эти радикалы могут инициировать полимеризацию стирола (но не алифатических α -олефинов) и диолефинов с получением продуктов высокого молекулярного веса. Нортс³⁴⁹ показал, что разложение фенилтриизопропоксититана инициирует радикальную полимеризацию стирола, но не этилена.

В случае катализатора CH_3TiCl_3 полимеризация этилена требует, по крайней мере, частичного разложения с образованием TiCl_3 ^{299, 350}, так что растворимые титаналкильные соединения и нерастворимый TiCl_3 присутствуют вместе. Линейное строение получаемого при этом полиэтилена делает маловероятным чисто радикальный характер полимеризации. То, что при этом требуются два типа компонентов катализатора, заставляет предположить, что механизм реакции координационный, но так как катализатор не эффективен в отношении пропилена, то, вероятно, он не принадлежит и к типичным координационно-анионным катализаторам Натта. Еджекомб с сотрудниками^{351, 352} получили спектроскопические доказательства того, что CH_3TiCl_3 реагирует с TiCl_3 с образованием TiCl_4 и CH_3TiCl_2 , причем последний разлагается на активные частицы. Однако Натта с сотрудниками³⁵³ считают, что смеси двух различных соединений титана могут образовывать комплексы, которые действуют по координационно-анионному механизму. Малую стереоспецифичность таких каталитических систем приписывают недостаточной асимметрии комплекса. Однако можно было ожидать, что они будут более активны, чем те, которые применяли при полимеризации пропилена, если первая стадия связана с координацией мономера на электрофильном центре. Механизм, в котором свободный радикал «связан» с поверхностью гетерогенного катализатора, возможно, наиболее близок к объяснению действия катализатора этого типа^{213, 294}. Предположить наличие «координационно-радикального» механизма можно, если принять, что этилен без заметной ионной поляризации вовлекается в комплекс вакантными d -орбитами титана, так что связь $\text{Ti}-\text{C}$ на конце растущей цепи может расщепляться гомолитически в стадии присоединения.

Косси²⁰⁸ предложил подобный механизм для стереоспецифической полимеризации пропилена с катализатором $\alpha\text{-TiCl}_3$ и AlEt_3 . Склонность связи $\text{Ti}-\text{Alk}$ к гомолитическому расщеплению может также способствовать инициированию катализатором типично радикальной полимеризации мономеров, из которых образуются радикалы, более стабильные, чем алкильные радикалы. По-видимому, этот катализатор может также действовать по координационно-анионному механизму, если мономер легко поляризуется в процессе комплексообразования.

Тип расщепления связи $\text{Alk}-\text{Ti}$, конечно, зависит от валентного состояния титана. Соединения четырехвалентного титана будут стремиться

к гомолитическому расщеплению, а гетеролитическое расщепление будет облегчено в низших валентных состояниях титана, поскольку в таких соединениях связь $Ti-Alk$ более полярна³⁰⁰. Этилен более легко полимеризуется с ванадийалкильными, чем с титаналкильными соединениями, и превращается в линейный полимер с более высоким молекулярным весом³⁵⁰. Это связано с тем, что алкилхлориды четырехвалентного ванадия менее стабильны, чем соответствующие соединения титана (VCl_4 восстанавливается CH_3TiCl_3)³⁵⁰, и в сравнимых условиях легче разлагаются на соединения с низшей валентностью ванадия. Поэтому, исходя из четырехвалентных соединений и слабовосстанавливающих агентов, соединения ванадия превращаются в алкилированные производные переходного металла с низшей валентностью, которые обладают более сильным координационно-анионным характером, чем соединения титана. Если применяют сильно-восстанавливающие агенты в сочетании с соединениями переходного металла в четырехвалентном состоянии, то высокомолекулярный линейный полиэтилен получается как с ванадиевым, так и с титановым катализатором, состоящим из соединений низкой валентности. Подобные результаты были получены также, исходя из предварительно восстановленных соединений переходных металлов, но эти катализаторы действуют, вероятно, по двухстороннему координационно-анионному механизму, принимая во внимание их стереоспецифичность по отношению к высшим α -олефинам.

Ван Шоотен и Мостерт³⁵⁴ показали, что аморфный и до некоторой степени кристаллический полипропилен, полученный с $VOCl_3$ или $VO(OR)_3$ и $R_3Al_2Cl_3$ имеет ИК поглощение в области $13,3 \mu$. Это поглощение приписывают сегментам цепи, состоящим из двух полиметиленовых групп, образующихся за счет полимеризации «голова к голове». Это поглощение не было обнаружено в полимерах, полученных с VCl_3 или $TiCl_3$. Мы считаем это доказательством координированной радикальной полимеризации с алкилванадиевыми соединениями с высшей валентностью ванадия, полученными из $VOCl_3$ и $VO(OR)_3$ и координированной анионной полимеризации для комплексов металлалкил — MX_3 или алкилов переходных металлов в низшем валентном состоянии.

Алкилы металлов IV группы не были первоначально использованы в качестве компонентов катализаторов типа Циглера, однако позднее их стали применять³⁵⁵. Появилось сообщение, что тетраэтилсвинец в сочетании с соединениями переходных металлов может быть использован для полимеризации олефинов³⁵⁵, однако эти смеси оказались плохими катализаторами¹⁹². По-видимому, они более эффективны для таких мономеров как метилметакрилат³⁵⁶, винилхлорид^{356, 357}, стирол³⁵⁷ и акрилонитрил³⁵⁶. Облучение УФ светом увеличивает активность, но все полимеры получаются аморфными³⁵⁶, это позволяет предположить, что катализаторы действуют по радикальному механизму, вероятно, вследствие разложения алкилсвинца или алкилов переходных металлов в результате обменных реакций. Основываясь на ковалентном характере связи $Alk-Pb$, представляется маловероятным, что рост цепи может происходить с участием свинца по координационно-анионному механизму. Равным образом невозможно себе представить участие ионного механизма так, как это предложил Уэльсман²¹², потому что при этом требовался бы отрыв хлора от $TiCl_3$ и $TiCl_4$ слабо электрофильными алкилами свинца.

Хотя эти примеры связаны с катализаторами нециглеровского типа, имеются прекрасные доказательства радикальной полимеризации мономеров, входящих в состав π -комплексов. Бир с сотрудниками³⁵⁸ показали, что этилен образует комплексы с солями серебра в нейтральном вод-

ном растворе при 10—40° и давлении этилена 5—50 атм. Инициирование перекисями приводит к высокомолекулярному разветвленному полиэтилену. Прохождение полимеризации через стадию комплексобразования этилена было подтверждено тем фактом, что этилен, не входящий в состав комплекса, обрывает цепь. Недавно были определены константы равновесия для большого числа π -комплексов олефин — серебро, и найденные величины сопоставлены с пространственным влиянием заместителей³⁵⁹.

В присутствии растворимых солей переходных металлов^{360, 361} удалось осуществить стереоспецифическую эмульсионную полимеризацию бутадиена. Микроструктура полимера регулировалась изменением иона переходного металла и его лигандами. Хотя механизм инициирования не был определен, наиболее вероятно, что он представляет собой «координационно-радикальный» тип с регулированием пространственного расположения, происходящим в комплексе переходный металл — диен.

в. Координационно-катионная полимеризация

Мы изложили представление об электрофильной атаке на мономер как о первоначальном акте при обсуждении координационно-анионной полимеризации, вызываемой простыми алкилами металлов и при координационно-анионной и радикальной полимеризации с катализаторами типа Циглера. Если в состав катализатора Циглера входят один или более сильно электрофильных компонента, то кислотность по Льюису может стать достаточно большой, чтобы инициировать полимеризацию по катионному механизму. Естественно, что это будет происходить наиболее легко для тех мономеров, которые склонны к катионному иницированию, вследствие их способности стабилизировать ион карбония²³⁸.

Особенности, которые отличают координационно-катионную от координационно-анионной полимеризации, следующие: а) положительный заряд находится в большей степени на внутреннем, более высоко замещенном атоме углерода при двойной связи, чем на крайнем атоме; б) в полимере не содержится каких-либо алкильных групп из катализатора. Многие из полярных мономеров полимеризуются с кислыми циглеровскими композициями, о которых сообщается, что они могут участвовать скорее в катионном, чем в координационно-анионном иницировании, однако необходимые данные о концевых группах отсутствуют. Например, Коротков²²⁵ изучал сополимеризацию стирола и α -метилстирола. Применяя катализатор $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ при соотношении Al/Ti от 0,6 : 1 до 3,2 : 1 он, исходя из эквимолекулярной начальной смеси мономеров, получил сополимер, содержащий 57—77% α -метилстирола. Подобные же результаты были получены с одним TiCl_4 , поэтому было сделано заключение, что катализаторы Циглера принадлежат к катионному типу. Позднее Дануссо²⁸⁷ провел обширное исследование сополимеризации винилароматических соединений и показал, что нестереоспецифическая катионная сополимеризация происходит при соотношении $\text{Al} (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3/\text{TiCl}_4 = 0,6\text{—}1,0$, а стереоспецифическая анионная — при соотношении $\text{Al}/\text{Ti} > 2,5$. При более высоком соотношении Al/Ti α -метилстирол не полимеризуется.

В этом обзоре внимание концентрируется на примерах, которые наиболее достоверны и в которых применяются катализаторы типа Циглера. Однако следует заметить, что разница между катализаторами типа Циглера и более простыми «модифицированными катализаторами Фриделя — Крафтса»²⁸ такими, как алкилалюминийхлориды или замещенные хлориды титана, по-видимому, в большей степени заключается в составе,

чем в типе. Натта с сотрудниками²⁸ обсудил переход от координационно-анионных к катионным катализаторам по мере последовательного замещения алкильных групп в компонентах катализатора на ионы хлора. Так как компоненты некоторых катализаторов Циглера при их раздельном применении также способны вызывать стереоспецифическую полимеризацию виниловых эфиров, эти авторы пришли к заключению, что активность различных смешанных циглеровских катализаторов может быть приписана некоторым промежуточным соединениям более кислого характера, образующимся в процессе приготовления катализатора²⁸. Современные данные по стереоспецифической полимеризации с обычными и модифицированными катализаторами Фриделя — Крафтса, включая стереорегулярный механизм, приведены в обзоре Бауна и Ледвитца¹⁹⁶.

По-видимому, Лал³⁶² первый отметил, что полимеризация простых виниловых эфиров катализаторами Циглера имеет катионный характер. Доказательства, которые он представил, заключались в том, что простой аллилвиниловый эфир полимеризуется в присутствии $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$ по винильной группе таким же образом, как и в присутствии эфирата трехфтористого бора. Если бы катализатор был анионным, то следовало бы ожидать полимеризации за счет аллильной двойной связи. Таким образом оба катализатора привели к образованию одинаковых кристаллических полимеров винилизобутилового эфира.

Вскоре после этого группа итальянских исследователей под руководством Натта опубликовала прекрасную статью по полимеризации виниловых эфиров²⁸, в которой ясно показано, что некоторые катализаторы Циглера действуют по катионному механизму. Наивысшая стереоспецифичность достигается при использовании слабо катионных катализаторов при низкой температуре.

Активность уменьшалась с увеличением соотношения AlR_3/Ti и наилучший координационно-анионный катализатор состава $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3$ оказался полностью неактивным. При использовании катализатора $\text{AlR}_3/(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ винилизобутиловый эфир превращался в аморфный полимер при температуре полимеризации выше -30° и в кристаллический полимер при температуре ниже -30° , причем минимальный выход полимера получался при -30° . Авторы полагают, что стереоспецифический катализатор должен представлять собой комплекс, который стабилен только при низких температурах. Стереорегулярность, которая достигается при использовании растворимых катализаторов, приписывают образованию двустороннего комплекса между катализатором и двумя функциональными группами в диенах и винильных мономерах. На образование комплекса указывает изменение цвета после прибавления мономера к раствору катализатора.

Результаты, полученные при использовании хорошо охарактеризованных растворимых биметаллических каталитических комплексов, дают наиболее ценную информацию²⁸. Замещение алкильных групп хлором в катализаторах типа $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlR}_1\text{R}_2$ увеличивает катионную активность и промотирует стереоспецифическую полимеризацию винилизобутилового эфира, но уменьшает активность при полимеризации этилена (табл. 4). То обстоятельство, что ни алкильные, ни циклопентадиенильные группы, первоначально связанные в каталитическом комплексе, не присутствуют в поливиниловом эфире, указывает на катионный механизм³¹¹. Однако полиэтилен содержит концевые этильные группы от первых двух катализаторов, приведенных в табл. 4, и циклопентадиенильную группу от третьего катализатора³¹¹. Поэтому комплекс $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlClC}_2\text{H}_5$ рассматривается как пример катализатора, кото-

ТАБЛИЦА 4

Полимеризация в присутствии $(C_5H_5)_2 TiCl_2 AlR_1R_2^{28}$ (R_1 и $R_2=Cl$ или C_5H_5)

Катализатор	Полимеризация винилового эфира *			Полимеризация этилена ***	
	часы	конверсия, %	кристалличность **, %	часы	полимер, г
$(C_5H_5)_2 TiCl_2 Al(C_5H_5)_2$	15	0	—	8	13
$(C_5H_5)_2 TiCl_2 AlCl_2 C_5H_5$	3	34	55	8	10
$(C_5H_5)_2 TiCl_2 AlCl_2$	2	97	91	21	2

* Винилизобутиловый эфир, толуол — 78°

** Часть, нерастворимая в кипящем ацетоне

*** Толуол, давление этилена 40 атм., 85—95°

рый может промотировать стереоспецифическую полимеризацию или по катионному, или по анионному механизму, в зависимости от склонности мономера полимеризоваться по тому или иному механизму.

Из патентной литературы следует, что Ванденберг³⁶³ первый получил кристаллический полимер из простых виниловых эфиров, применяя модифицированный катализатор Циглера. В серии статей, которые опубликовал Ванденберг с сотрудниками, описана полимеризация простых виниловых эфиров²⁹, $ROCH=CHCH_3$ ³⁶⁴, $CH_3OCH=CH-CH=CH_2$ ³⁶⁵ и эпокисей³⁶⁶.

В последней работе Ванденберг¹⁹³ опубликовал дополнительные данные по полимеризации простых виниловых эфиров на катализаторах Циглера. Описаны детали приготовления катализатора, условий полимеризации, характеристика полимера, а также дано прекрасное обсуждение механизма реакции.

Активность в полимеризации проявляли различные композиции катализаторов. Наилучшей стереоспецифичностью обладает катализатор предварительно «расщепленного» типа³⁶⁷, в котором 1 моль VCl_4 восстанавливается стехиометрическим количеством металлалкила (0,34 моля $AlEt_3$) в гептане, при комнатной температуре и нагревается 16 час. при 20° для получения пурпурных кристаллов $VCl_3 \cdot \frac{1}{3}AlCl_3$. Этот восстановленный компонент переходного металла обрабатывают затем двумя молями комплекса $(i-Bu)_3Al \cdot$ тетрагидрофуран в течение 20 час. при комнатной температуре для получения катализатора шоколадно-коричневого цвета, содержащего преимущественно двухвалентный ванадий при соотношении $Al/V=0,21$ и $i-Bu/Al=1,4$. С этим катализатором при 30° образуется кристаллический полимер из метил-, этил-, изопропил-, изобутил-, трет.-бутил- и неопентилвиниловых простых эфиров.

Поливинилизобутиловый эфир дает такую же рентгенограмму, что и полимер, который получил Шильдкнехт³⁶⁸ и, следовательно, является изотактическим. По-видимому, этот полимер, судя по растворимости и температуре плавления, более высококристалличен, чем полимеры, полученные или с обычными катализаторами типа Фриделя — Крафта или с модифицированными катализаторами этого типа (табл. 5). Промежуточное положение по кристалличности занимает полимер, полученный Окамура с сотрудниками²⁶, применявшими гетерогенный катализатор. $Al_2(SO_4)_3-H_2SO_4$.

Интересно, что Ванденберг получил наивысшую стереоспецифичность с простым винилметиловым эфиром и худшие результаты с высокоалкилированными простыми эфирами. Эти данные противоположны тем, которые получили Шильдкнехт с эфиром BF_3 и Натта с модифицирован-

ТАБЛИЦА 5

Сравнение различных катализаторов для полимеризации простых винилизобутиловых эфиров

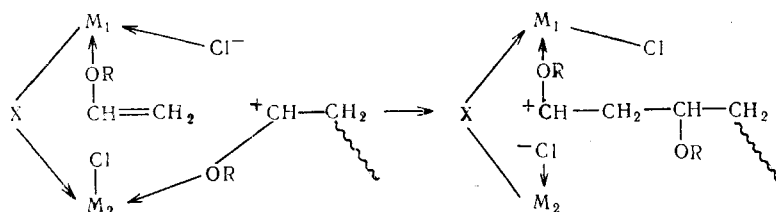
Тип катализатора	Шильдкнехт ²⁷	Нагга ²⁸	Окамура ²⁹	Ванденберг ¹⁹³
	BF ₃ -эфират	Et ₂ AlCl	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ SO ₄	(<i>i</i> -Bu) ₃ Al/VCl ₃ 1/3AlCl ₃
Полимеризация				
растворитель	пропан	толуол	гексан	<i>n</i> -гептан
температура, °C	—80 до —60	—78	30	30
время, часы	0,5—2,0	3—6	1—2	18—24
превращение, %	высокое	85	60—80	95
Нерастворимый полимер, %				
кипящий ацетон	—	95	15—21 *	—
холодный бензол	0	0	—	5
Свойства нерастворимой части				
характер. вязкость dl/g	0,4—1,0	2,1	0,5—1,5	2,8
т. пл., °C	95 **	110	—	170

* Нерастворим при 0,5%-ной концентрации в метилэтилкетоне при 30°

** Данные Крэй²⁶⁸ для подобного же полимера.

ным катализатором Фриделя — Крафтса. Кроме того, Ванденберг получил кристаллический полимер при +30°, в то время как катализатор типа Фриделя — Крафтса стереоспецифичен только при низких температурах. Ванденберг пришел к выводу, что это было первым хорошим примером катионно-координационной полимеризации. Крэй²⁶⁸ в кратком сообщении указал, что в присутствии бутилмагнийбромида при 30° образуется поли(винилизобутиловый эфир) с т. пл. 104°, однако Брук и Фаррен²⁶⁹ нашли, что этот катализатор неактивен в отсутствие кислорода и двуокиси углерода.

Механизм полимеризации по Ванденбергу включает инициирование протоном, который образуется при взаимодействии люисовского центра катализатора с примесями, содержащими активный водород, такими как, например, вода. Согласно этому механизму противоион состоит из атомов переходного металла и (или) атомов алюминия, которые геометрически расположены так, что обеспечивают координацию мономера на многих участках катализатора. Полагают, что такие координирующие участки образуют комплекс с эфирным кислородом растущей катионной цепи, в большей степени, чем с π -электронами двойной связи мономера. Ион винилкарбония ассоциирован с хлоридом отрицательного противоиона. Стадия распространения цепи показана ниже, на схеме, где M₁ и M₂ обозначают предпочтительно один и тот же металл в том же валентном состоянии, однако, такой же механизм может быть изображен и для двух различных металлов или для одного металла в различных валентных состояниях.



Так как координация за счет эфирного кислорода происходит в стадии стереорегулирования, любой фактор, ослабляющий этот процесс, уменьшает стереоспецифичность. Это объясняет, почему пространственно более затрудненные виниловые эфиры с объемными алкильными группами превращаются в менее стереорегулярный полимер, чем полимер винилметилового эфира.

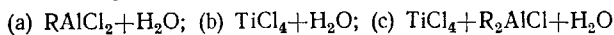
При попытке осветить это достижение в правильной перспективе, немедленно становится ясным сходство этого механизма с координационно-анионным механизмом, предложенным для катализаторов Циглера, т. е. с координацией мономера на одном металлическом центре и последующим внедрением мономера по соседней связи металл — полимер. В случае простых виниловых эфиров образование комплекса происходит за счет кислорода эфирной связи в большей степени, чем за счет двойной связи. Таким образом, более высокая стереоспецифичность катализаторов Ванденберга по сравнению с другими стереоспецифическими катионными катализаторами находится в такой же связи с последними, как циглеровские катализаторы со стереоспецифическими анионными катализаторами. Очевидно, что более высокая стереоспецифичность в обоих случаях обусловлена использованием более регулярных, пространственно стабильных комплексных противоионов, способных к образованию прочных комплексов с мономером, но которые также пространственно ограничивают доступ мономера к координационному центру, обеспечивая тем самым регулярность присоединения мономера к цепи. Подтверждением этих представлений служит сравнение температур, при которых достигается стереорегулярность с различными катализаторами: координационно-анионная полимеризация с катализаторами Циглера стереоспецифична при температурах от 80 до 120°, однако с простыми металлоорганическими катализаторами требуется температура обычно ниже 0°. Подобным же образом координационно-катионная полимеризация с катализаторами типа Ванденберга — Циглера и гетерогенными кислотными катализаторами Окамура стереоспецифична при 30°, но более простые модифицированные катализаторы Фриделя — Крафтса эффективны в отношении стереоспецифичности только при температуре ниже —30°.

Вообще более низкая стереоспецифичность катионной полимеризации по сравнению с анионной обусловлена, согласно Натта¹⁹², более легкой диссоциацией ионных пар, большим объемом противоионов, имеющих несколько одинаковых атомов (например, хлора), участвующих в координации с ионом карбония и в реакции изомеризации. Поэтому, как уже отмечалось ранее, для анионной полимеризации катионная полимеризация должна быть более стереоспецифична в тех случаях, когда катализатор и условия реакции благоприятствуют образованию тесно связанных ионных пар, прочной координации мономера и ориентации мономера в комплексе, в результате пространственных эффектов или соответствующего расположения координационных центров.

Синн, Винтер и Терпитц³⁶⁹ применили высоковакуумную технику и исчерпывающую очистку, чтобы показать, что следы протоно-донорных сокатализаторов требуются для того, чтобы инициировать полимеризацию стирола, изопрена, бутадиена, диметилбутадиена и виниловых эфиров в присутствии $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$, $\text{RAlCl}_2/\text{CoCl}_2$ или простых галоидных алюминийалкильных катализаторов. Полимеризация не наступает до тех пор, пока не прибавлена вода, что является характерной особенностью катионной полимеризации^{14, 38}. Однако в случае этилена авторам не удалось предотвратить полимеризацию исчерпывающей осушкой реагентов, что согласуется с координационно-анионным механизмом полимеризации

α -олефинов. Анионный характер конца растущей полиэтиленовой цепи в присутствии катализатора $\text{AlR}_3/\text{TiCl}_4$ доказан получением радиоактивного полимера при использовании меченого CH_3OH^3 для обрыва реакции, но не в том случае, когда в меченом спирте был углерод C^{14} ³⁷⁰.

Особенно велика стереорегулярность полимера, полученного из стирола и бутадиена. При полимеризации стирола в присутствии трех каталитических систем с участием сокатализаторов:



только в присутствии последней системы, как утверждают, получается стереорегулярный «тактический» полимер. К сожалению, отсутствуют данные, подтверждающие это или указывающие, какая именно стереорегулярная структура была получена. Из бутадиена образуется главным образом *транс*-полибутадиен с системой $\text{RAlCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, а с системой $\text{SOCl}_2 + \text{AlR}_3 + \text{H}_2\text{O}$ получается преимущественно *цис*-структура. Эти результаты показывают, что координационно-катионный катализатор обеспечивает стереоспецифичность таким же образом, как и координационно-анионный, т. е. путем комплексообразования мономера на пространственно-ориентированной поверхности или на катионе. Хотя в этой статье показана зависимость действия катализаторов Циглера от сокатализаторов при полимеризации стирола, однако возможно, что это относится только к нестереоспецифической катионной полимеризации, согласно Дануссо. К сожалению, в этой работе не применяли такие составы катализаторов и условия реакции, относительно которых было бы известно, что они приводят к высокоизотактическому полистиролу. До тех пор, пока не будет подтверждена взаимозависимость действия сокатализаторов в таких системах, получение в их присутствии изотактических полимеров стирола и α -олефинов должно быть отнесено за счет координационно-анионной полимеризации.

Доказательство того, что растущий полибутадиенильный ион может быть катионом, получил Чайлдерс³⁷¹ при использовании радиоактивных изотопов. Бутадиен полимеризовался в бензоле при комнатной температуре в присутствии 0,05 ммоль октоата кобальта и 0,05 ммоль

ТАБЛИЦА 6

Спирт	Активность по спирту, милликюри	Активность полимера, микрокюри/г
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}^3$	0,04	0,008
$^{14}\text{CH}_3\text{OH}$	0,05	0,96

(C_2H_5)₃Al₂Cl₃. Через одну минуту пробу реакционной смеси обрабатывали тритированным бутанолом, а вторую пробу — меченым по углероду метанолом C^{14} . Активность полимера по тритию была пренебрежимо мала по сравнению с активностью по углероду C^{14} , что могло произойти только в том случае, когда метанол реагирует с ионом карбония (табл. 6). Эти результаты совпадают со сделанным ранее наблюдением Натта³⁷², что в *цис*-полибутадиене, полученном в присутствии ($^{14}\text{C}_2\text{H}_5$)₂AlCl + бисацетилацетонат кобальта не обнаруживается C^{14} . Однако Натта³⁷², Купер³⁷³ и Дук³⁷⁴ считают, что распространение цепи происходит с участием связи $\text{Co}-\text{C}$.

Очевидно, механизм инициирования этими каталитическими системами чрезвычайно чувствителен к металл-алкильному компоненту, и небольшие различия в его составе могут изменить механизм с катионного на анионный. Купер с сотрудниками³⁷⁵ полимеризовал бутадиен в присутствии 0,86—2,15 ммоль октоата кобальта и 1,66 ммоль (C_2H_5)₂AlCl в условиях, очень похожих на те, которые применял Чайлдерс, и также использовал радиоактивный спирт для обрыва реакции. Однако в этом случае радиоактивный полимер был получен только из меченого тритием

метанола CH_3OH^3 , это указывает на то, что конец растущей цепи представляет собой карбанион. Противоположные результаты, которые получили Чайлдс и Купер, могут быть отнесены за счет большей кислотности (по Льюису) $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ по сравнению с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (или продуктов реакций этих соединений с водой). Это объяснение применимо также к полимеризации бутадиена в присутствии катализатора состава $(^{14}\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ /ацетилацетонат ванадия при соотношении $\text{Al/V} > 9$, когда получается синдиотактический 1,2-полибутадиен, содержащий C^{14} ²⁰². Оба компонента катализатора и продукты их реакций являются слабыми кислотами Льюиса, и большой избыток триэтилалюминия не может разрушить примесь какого-либо протонного сокатализатора. Так как бутадиен может подвергаться либо катионному, либо анионному иницированию с довольно близкими катализаторами, то должна быть проявлена чрезвычайная осторожность при оценке экспериментов, в которых механизм реакции устанавливался не с помощью меченых атомов или другой соответствующей техники.

Камп ³⁷⁶ получил доказательства того, что бутадиен вступает в комплекс с кобальтом перед присоединением к растущему катиону. Было найдено, что ароматические доноры π -электронов конкурируют с бутадиеном в образовании комплекса с кобальтом в равновесной реакции, которая уменьшает скорость полимеризации. Основность π -донора K была определена для различных замещенных ароматических соединений, причем величина K для бутадиена была принята за единицу. За исключением перемены местами мезитилена и дурола эти константы имели тот же самый порядок, что и величины относительных основностей, определенных путем изучения равновесия в сильных кислотах ⁸⁴ (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Ароматический углеводород	K	Ароматический углеводород	K
Бензол	0,0067	Псевдокумол	9,81
Толуол	0,412	Мезитилен	12,18
Бутадиен	1,0	Дурол	105
<i>p</i> -Ксилол	2,27	Изодуол	141
<i>o</i> -Ксилол	2,46	Пентаметилбензол	292
<i>m</i> -Ксилол	6,11	Гексаметилбензол	2798

Недавно Купер ³⁷³ рассмотрел большое разнообразие микроструктур полиолефинов, которые могут быть получены как функции состава катализатора. Он пришел к заключению, что анионы, первоначально связанные с переходным металлом, не присутствуют в активных центрах кобальтовых катализаторов, но оказывают заметное влияние на титановые центры. Так как Синн ³⁶⁹ показал, что некоторые кобальтовые и титановые катализаторы в присутствии алкилов алюминия требуют для иницирования наличия воды или HCl , то обе системы могут рассматриваться как катионные. Поэтому различие в стереоспецифичности в этих случаях может быть отнесено за счет различия структур комплексов металлалкил — переходный металл, которое может влиять на ориентацию мономера. В случае растворимых кобальтовых катализаторов или TiI_4 можно ожидать относительно простых комплексных анионов, которые могут содержать металлалкил и соединения переходного металла, обладающие двумя или более орбитами, доступными для комплексообразования диолефинов в *цис*-конфигурации. С такими катализаторами получают высоко-стереорегулярные поли-диолефины. В случае гетерогенных титановых или ванадиевых катализаторов на комплексообразовании

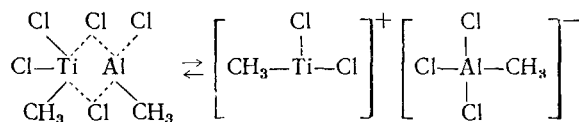
вание мономера будет оказывать сильное влияние поверхность соединения переходного металла и ассоциированный с ним алкилметалл³⁷⁷. Структура поверхности обеспечивает меньшее число центров, которые могут ориентировать диолефин в *цис*-положение, так что при этом должно увеличиваться 1,2-*транс*-присоединение. Это приводит к заключению, что как металлалкил, так и соединение переходного металла ассоциированы в комплексный анион. Мономер образует π -комплекс с вакантными *d*-орбитами переходного металла, подвергаясь пространственным ограничениям со стороны других лигандов. Присоединение растущего иона карбония к ориентированному мономеру приводит к новому конечному иону карбония, все еще ассоциированному с комплексным анионом. Такой механизм координационно-катионной полимеризации полностью аналогичен механизму координационно-анионной полимеризации.

Так как бутadiен также может подвергаться координационно-анионной полимеризации, некоторые различия в микроструктуре полимера могут быть отнесены за счет изменения в механизме полимеризации. Исходя из опубликованных в настоящее время данных о катализаторах, можно считать, что изотактический и синдиотактический 1,2-полибутadiен получаются по координационно-анионному механизму. *Цис*- и *транс*-1,4-полибутadiены могут получаться, вероятно, по всем механизмам, причем *цис*-конфигурация образуется с растворимыми катализаторами, которые способны к мульти-координации на одном металлическом центре. *Транс*-конфигурации благоприятствует катионный, а также анионный механизмы, включающие координацию по двум металлическим центрам.

Роха с сотрудниками³⁷⁸ утверждает, что добавка сильно электрофильных соединений, таких как $AlCl_3$, к катализатору Циглера приводит к образованию более активного для полимеризации этилена гомогенного Ti^{4+} катализатора. Они предположили, что электрофильность связана с образованием комплекса металлалкил — переходный металл, а также с комплексообразованием и ориентацией мономера.

Бестиан с сотрудниками³⁷⁹ недавно показали, что при полимеризации этилена при температуре от -50 до -100° с применением катализатора $CH_3TiCl_3 + CH_3AlCl_2$ в метилхлориде получают низкомолекулярные олефины. Катализатор не изменяется в процессе полимеризации. Эта система представляет собой развитие их предыдущих работ³¹⁹, в которых использовался нестабильный катализатор $TiCl_4 - (C_3H_5)_2AlCl$ в хлороформе. Интересными особенностями этой системы являются: а) преимущественное образование 2-этил- α -олефинов (60—90%) при меньшем выходе нормальных 1-, 3- и 4-олефинов; б) молекулярный вес продуктов уменьшается с уменьшением температуры; в) с активным катализатором в присутствии мономера образуется прозрачный красный раствор; г) скорость полимеризации уменьшается в порядке этилен > пропилен > изобутилен.

Активным катализатором в этой системе считается титансодержащий катион, образующийся при ионизации комплекса $Al-Ti$:



Был предложен механизм, согласно которому олефин, связанный в виде π -комплекса, реагирует с этиленом, образуя короткоживущие промежуточные соединения, которые стабилизируются путем внутримолекулярной передачи протона или гидрида. Авторы исключают из обсуждения

обычный катионный механизм потому, что наблюдается обратный этому механизму порядок изменения реакционной способности мономеров, влияния температуры на молекулярный вес и потому, как считают авторы, что необходимые для катионного механизма протоно-донорные сокатализаторы не могут существовать в присутствии данной каталитической системы. Этот последний пункт аргументации очень слаб, если иметь в виду взаимозависимость сокатализаторов, которую обнаружили Сини, Винтер и Терпитц для более реакционноспособных катализаторов Циглера при более высоких температурах³⁶⁹. Так как первые два аргумента могут быть объяснены требованиями координации и увеличением ионизации с понижением температуры, то, возможно, что это является еще одним примером в растущем перечне координационно-катионной полимеризации. Если бы взаимозависимость сокатализаторов была установлена для простых олефинов, то был бы заполнен последний важный пробел в спектре координационных механизмов, по которым действуют катализаторы Циглера.

5. Обобщение и заключение по разделу V

В этом разделе был рассмотрен общий механизм для металлалкильных соединений, который включает широкий круг катализаторов типа Циглера. Простая анионная, радикальная или катионная полимеризации характерны наличием свободного конца растущей цепи. В случае «простой» полимеризации по этим механизмам образуется полимер с низкой степенью стереорегулярности и с синдиотактической структурой, потому что ориентация мономера происходит главным образом в результате пространственного и электронного отталкивания от конца цепи. «Координационная» полимеризация происходит в результате координации мономера с одной частью катализатора перед присоединением мономера к концу цепи. При этом обычно образуется изотактический полимер, но при некоторых специальных условиях может быть получена также синдиотактическая структура. Как для олефинов, так и для диолефинов тип и степень стереорегулярности связаны с механизмом распространения цепи, свойствами связи катализатор — полимер и стереорегулирующей поверхности.

При координационной полимеризации металлалкилами и катализаторами типа Циглера вакантные *p*- или *d*-орбиты металлического компонента координируют с π -электронами олефинов, диолефинов и неполярных мономеров. Если конец полимерной цепи фиксирован в определенном положении и частично стабилизирован содержащим металл противоионом, то в результате повторяющегося внедрения поляризованного и ориентированного мономера между концом цепи и противоионом образуется стереорегулярный полимер. Среди различных факторов, влияющих на стереорегулярность полимера, наиболее важны строение противоиона и его способность к координации и ориентации мономера.

При рассмотрении всего спектра свойств связей, которые существуют между полимером и противоионом, появляется возможность сгруппировать вместе все процессы координационной полимеризации независимо от механизма инициирования и распространения цепи. При этом была сделана попытка показать, что катализаторы типа Циглера могут инициировать анионную, радикальную и катионную полимеризации и что каждая из них может быть либо «простой», либо «координационной». Можно ожидать, что стереоспецифичность при координационной полимеризации будет уменьшаться при переходе от анионной к радикальной и к катионной. Стереорегулирующие особенности имеют много общего

для всех типов координационной полимеризации и здесь появляется некоторая система в массе факторов, влияющих на стереоспецифичность.

В этой части обзора была подчеркнута важность электрофильного характера катиона и роли «поверхности» в стереоспецифической координационной полимеризации неполярных мономеров. Те же самые факторы действуют в отношении полярных мономеров с двумя важными различиями. Катализатор координируется со свободными электронными парами электроотрицательных атомов мономера легче, чем с π -электронами двойной связи. Поверхность в данном случае не является необходимой потому, что электроотрицательные группы могут обеспечить дополнительные связи с катализатором, необходимые для соответствующей пространственной ориентации мономера относительно конца цепи.

Дальнейшее развитие простой единой теории стереоспецифической полимеризации, вызываемой металлалкилами, может быть ускорено, если большее внимание будет сконцентрировано в следующих областях:

1. Определение механизма распространения цепи. Это было серьезным недостатком при изучении катализаторов типа Циглера, где считался общепринятым координационно-анионный механизм, однако возможны, по-видимому, почти все механизмы.

2. Определение «тактичности» (стереорегулярности) полимера. Тип «тактичности» может быть установлен рентгеноструктурным методом, однако отсутствуют удовлетворительные количественные методы для определения степени стереорегулярности полимера.

3. Характеристика конфигурации центров катализатора и структуры поверхности, которая влияет на стереоспецифичность. Это наиболее трудная проблема, но ее разрешение было бы главным шагом, приближающим тот день, когда стереоселективные катализаторы смогут быть изготовлены «точно по мерке» для любого конкретного синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Eastham, *Adv. in Polymer Sci.*, **2**, 18 (1960).
2. J. Wislicenius, *Ann.*, **192**, 106 (1878).
3. W. Chalmers, *Can. J. Res.*, **7**, 113, 464 (1932).
4. D. D. Eley, A. W. Richards, *Res.*, **2**, 147 (1949).
5. D. D. Eley, J. Saunders, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1677 и предыдущие работы.
6. S. Okamura, N. Kano, T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, **47**, 19 (1961).
7. S. Okamura, N. Kano, T. Higashimura, *Там же*, **47**, 35 (1961).
8. S. Okamura, N. Kano, T. Higashimura, *Chem. High. Polymers (Tokio)*, **19**, 181 (1962).
9. N. Kano, T. Higashimura, S. Okamura, *Makromol. Chem.*, **56**, 65 (1962).
10. K. Hirota, G. Meshitsuka, F. Takemura, T. Tanaka, *Bull. Soc. Chem. (Japan)*, **33**, 1316 (1960).
11. D. D. Eley, A. W. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 436 (1949).
12. C. D. Pepper, *цит. по* W. R. Longworth, P. P. Plesch, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 117.
13. G. A. Olah, H. W. Quinn, S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 426 (1960).
14. D. C. Pepper, *Quart. Rev.*, **54**, 88 (1958).
15. R. B. Hodgdon, *J. Polymer Sci.*, **47**, 259 (1960).
16. W. R. Longworth, P. P. Plesch, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 117.
17. O. F. Solomon, M. Dimonie, M. Tomescu, *Makromol. Chem.*, **56**, 1 (1962).
18. J. W. Breitenbach, Ch. Srna, *Polymer Letters*, **1**, 263 (1963).
19. N. Tokura, M. Matsuda, I. Shirai, K. Shiina, Y. Ogawa, Y. Kondo, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **35**, 1043 (1962).
20. O. Wichterle, M. Marek, J. Trekoval, IUPAC, *Int. Symp. Macromol. Chem.*, Wiesbaden, Sect. III A 13 (1959).
21. O. Wichterle, M. Marek, J. Trekoval, *J. Polymer Sci.*, **53**, 281 (1961).
22. L. P. Kennedy, R. M. Thomas, *Там же*, **55**, 311 (1961).
23. J. P. Kennedy, I. Kirshenbaum, R. M. Thomas, D. C. Murray, *Там же*, **A 1**, 331 (1963).
24. R. Worrall, S. H. Pinner, *Там же*, **34**, 229 (1959).

25. W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, *Proc. Roy. Soc.*, **A252**, 187 (1959).
26. S. Okamura, T. Higashimura, T. Watanabe, *Macromol. Chem.*, **50**, 137 (1961).
27. C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert, A. O. Zoss, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2104 (1948).
28. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, *Angew. Chem.*, **71**, 205 (1959).
29. E. J. Vandenberg, R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Polymer Sci.*, **41**, 138 (1959).
30. V. N. Ipatieff, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 915 (1936).
31. A. G. Evans, G. W. Meadows, M. Polanyi, *Nature*, **158**, 94 (1946).
32. A. G. Evans, G. W. Meadows, M. Polanyi, *Там же*, **160**, 869 (1947).
33. A. G. Evans, M. Polanyi, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 252.
34. A. G. Evans, M. Polanyi, D. Holden, H. A. Skinner, P. H. Plesch, M. A. Weinberger, *Nature*, **157**, 102 (1946).
35. D. C. Pepper, *Quart. Rev.*, **8**, 88 (1954).
36. D. O. Jordan, F. E. Treloar, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 737.
37. W. R. Longworth, P. H. Plesch, P. P. Rutherford, *Там же*, **1960**, 68.
38. P. H. Plesch, *Cationic Polymerizations and Related Complexes*, Cambridge, W. Heffer and Sons, Ltd., 1953.
39. O. Grummit, E. E. Sensel, W. R. Smith, R. E. Burk, H. P. Lankelma, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 910 (1945).
40. C. D. Nenitzescu, I. P. Cantuniari, *Ber.*, **66**, 1097 (1933).
41. A. G. Obald, M. H. Gorin, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 822 (1946).
42. H. Pines, R. C. Wakher, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 595 (1946).
43. H. Pines, R. C. Wakher, *Там же*, **68**, 599 (1946).
44. R. C. Wakher, H. Pines, *Там же*, **68**, 1642 (1946).
45. F. G. Ciapetta, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 159 (1953).
46. R. C. Hansford, P. G. Waldo, L. C. Drake, R. E. Honig, *Там же*, **44**, 1108 (1952).
47. S. G. Hindin, G. A. Mills, A. G. Obald, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 278 (1951).
48. R. G. W. Norris, *J. Chem. Soc.*, **1923**, 3006.
49. H. C. Brown, H. L. Berneis, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 10 (1953).
50. A. V. Grosse, C. B. Linn, *J. Org. Chem.*, **3**, 26 (1938).
51. R. C. Hansford, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 849 (1947).
52. C. F. H. Tipper, D. A. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1199.
53. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ЖФХ*, **25**, 1328 (1951).
54. А. Р. Гантмахер, Т. Е. Липатова, *ДАН*, **86**, 1109 (1952).
55. А. Р. Гантмахер, Е. Б. Людвиг, *ДАН*, **127**, 100 (1959).
56. S. Okamura, T. Higashimura, *J. Polymer Sci.*, **21**, 289 (1956).
57. В. Р. Лонгворт, П. Г. Плеш, П. П. Рутсфорд, *ДАН*, **127**, 97 (1959).
58. P. H. Plesch, *J. Appl. Chem. (London)*, **1**, 269 (1951).
59. H. C. Brown, H. W. Pearsall, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4683 (1951).
60. R. L. Richardson, S. W. Benson, *Там же*, **73**, 5096 (1951).
61. C. M. Fontana, J. R. Herold, *Там же*, **70**, 2881, (1948).
62. D. A. McCaulay, B. H. Shoemaker, A. P. Lien, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2103 (1950).
63. A. G. Evans, J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1946.
64. P. Schall, *Dissert. Abstr. Ann. Arbor, Mich.*, **1959**, 2046.
65. Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева, Т. Н. Куреньгина, Н. С. Кирикova, Б. А. Долгопосок, *ДАН*, **144**, 592 (1962).
66. W. R. Longworth, P. H. Plesch, P. P. Rutherford, *Int. Conf. Coordination*, London, 1959.
67. J. M. Clayton, A. M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5368 (1957).
68. J. M. Clayton, A. M. Eastham, *Can. J. Chem.*, **39**, 138 (1961).
69. R. W. Taft, E. L. Purlee, P. Reisz, C. A. DeFazio, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1584 (1955).
70. C. M. Fontana, см. ³⁸, стр. 126.
71. W. Brackman, P. H. Plesch, см. ³⁸, стр. 19.
72. T. G. Bonner, J. M. Clayton, G. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1705.
73. F. Fairbrother, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 763 (1941).
74. C. P. Brown, A. R. Mathieson, *Там же*, **53**, 1033 (1957).
75. C. B. Brown, A. B. Mathieson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3445.
76. A. G. Evans, см. ³⁸, стр. 20.
77. R. Nakane, T. Watanabe, O. Kurihara, *J. Chem. Soc. (Japan)*, **35**, 1747 (1962).
78. O. Maass, *Can. J. Res.*, **3**, 526 (1930).
79. O. Maass, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1561 (1918).

80. O. Maass, Там же, **43**, 1227 (1921).
81. O. Maass, Там же, **47**, 2883 (1925).
82. R. F. Mayo, J. J. Katz, Там же, **69**, 1339 (1947).
83. H. C. Brown, J. D. Brady, Там же, **74**, 3570 (1953).
84. M. Kilpatrick, F. E. Luborsky, Там же, **75**, 577 (1953).
85. O. Maass, E. H. Boomer, D. M. Morrison, Там же, **45**, 1433 (1923).
86. D. C. Pepper, см.³⁸, стр. 70.
87. D. C. Pepper, Trans. Faraday Soc., **45**, 397 (1947).
88. R. O. Colclough, F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc., **54**, 886 (1958).
89. D. C. Pepper, A. E. Sommerfield, см.³⁸, стр. 75.
90. Y. Tsuda, Makromol. Chem., **36**, 102 (1960).
91. D. P. N. Satchell, Proc. Chem. Soc., **1960**, 335.
92. D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., **1961**, 1453.
93. P. H. Plesch, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., **25**, 154 (1950).
94. K. E. Russel, см.³⁸, стр. 114.
95. D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., **1960**, 4388.
96. D. Clark, см.³⁸, стр. 99.
97. J. B. Rose, J. Chem. Soc., **1956**, 546.
98. J. P. Kennedy, R. M. Thomas (неопубликованные результаты).
99. A. M. Eastham, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6040 (1956).
100. A. M. Eastham, G. Clayton, Там же, **79**, 5368 (1957).
101. T. H. Bates, J. V. F. Best, T. F. Williams, Nature, **188**, 469 (1960).
102. G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3128 (1957).
103. J. F. Jones, J. Polymer. Sci., **33**, 513 (1958).
104. N. D. Field, J. Org. Chem., **25**, 1006 (1960).
105. C. S. Marvel, E. J. Gall, Там же, **25**, 1784 (1960).
106. L. E. Ball, H. J. Hardwood, 139th Am. Chem. Soc. Meeting, St. Lours, March, 1961.
107. C. G. Overberger, S. Ishida, H. Ringsdorf, J. Polymer Sci., **62**, S1 (1962).
108. C. Aso, Y. Aito, Makromol. Chem., **58**, 195 (1962).
109. W. W. Moyer, D. A. Grew, Polymer Letters, **1**, 29 (1963).
110. P. Walden, Ztschr. phys. Chem., **20**, 383 (1896).
111. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc., **66**, 475 (1944).
112. C. S. Marvel, C. G. Overberger, Там же, **68**, 2106 (1946).
113. C. G. Overberger, L. C. Palmer, Там же, **78**, 666 (1956).
114. N. Beredjick, C. Schuerch, Там же, **80**, 1933 (1958).
115. G. J. Schmitt, C. Schuerch, J. Polymer Sci., **45**, 313 (1960).
116. C. C. Price, M. Osgan, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4787 (1956).
117. P. Pino, G. P. Lorenzi, L. Lardicci, Chim. e ind. (Milano), **42**, 712 (1960).
118. P. Pino, G. P. Lorenzi, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4745 (1960).
119. W. J. Bailly, E. T. Yates, J. Org. Chem., **25**, 1800 (1960).
120. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Lugli, Chim. e ind. (Milano), **43**, 529 (1961).
121. G. Natta, M. Farina, M. Donati, M. Peraldo, Там же, **42**, 1363 (1960).
122. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, Там же, **43**, 161 (1961).
123. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, Makromol. Chem., **43**, 68 (1961).
124. G. Natta, M. Farina, M. Donati, Там же, **43**, 251 (1961).
125. P. Pino, G. P. Lorenzi, S. Previtera, Rend. Acc. Naz. Lincei, **29**, 562 (1960).
126. P. Pino, G. P. Lorenzi, Makromol. Chem., **47**, 242 (1961).
127. C. G. Overberger, Progress in polymerization and copolymerization. Lecture Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y., June 8, 1955.
128. G. J. Schmitt, C. Schuerch, J. Polymer Sci., **49**, 287 (1961).
129. M. Farina, G. Bressan, Makromol. Chem., **61**, 79 (1963).
130. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3274 (1932).
131. P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, Там же, **66**, 1531 (1944).
132. N. C. Deno, H. J. Peterson, G. S. Saines, Chem. Rev., **60**, 7 (1960).
133. J. A. Dixon, N. C. Cook, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3361 (1948).
134. F. C. Whitmore, F. Johnston, Там же, **55**, 5020 (1933).
135. F. C. Whitmore, F. Johnston, Там же, **60**, 2265 (1938).
136. P. S. Skell, I. Starter, Там же, **84**, 3962 (1962).
137. P. S. Skell, R. J. Maxwell, Там же, **84**, 3963 (1962).
138. G. J. Karabatsos, C. E. Orzech, Там же, **84**, 2838 (1962).
139. H. Standinger, E. Dreher, Ann., **517**, 73 (1935).
140. A. Müller, L. Toldy, Z. Racz, Ber., **77**, 777 (1944).
141. A. Rattu, M. Secci, Rend. seminario fac. sci. univ. Cagliari, **26**, 118 (1956).
142. M. Secci, L. Mameli, Ann. di Chimica, **47**, 580 (1957).

143. Y. Landler, *Rec. trav. Chim.*, **68**, 992 (1949).
144. R. O. Colclough, см. ³⁸, стр. 101.
145. P. Sigwalt, *C. r.*, **252**, 3998 (1961).
146. J. P. Kennedy, H. F. Strohmayer (неопубликованные результаты).
147. P. H. Plesch, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1659.
148. G. F. Enders, C. G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2201 (1955).
149. Y. Sakurada, T. Higashimura, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, **33**, 496 (1958).
150. J. P. Kennedy, L. S. Minckler, мл., P. M. Thomas. Там же, **A2**, 367 (1964).
151. G. F. D'Alerio, A. B. Finestone, L. Taft, T. J. Miranda, Там же, **45**, 83 (1960).
152. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Н. Ф. Богомолова, Ю. Я. Гольдфарб, *ДАН*, **111**, 121 (1956).
153. B. A. Krentsel, L. G. Siderova, A. V. Topchiev, *Int. Symp. Macromol. Chem. (Paris)*, July, 1963.
154. R. Bacskai, S. J. Lapporte, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2225 (1963).
155. R. M. Thomas, W. J. Sparks, P. K. Frolich, M. Otto, M. Muller-Cunradi, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 276 (1940).
156. М. Г. Руденко, Диссертация, Москва, 1951.
157. K. Mienes, *Kunststoffe*, **51**, 469 (1961).
158. H. Hagen, H. Domininghaus, *Polyäthylen und andere Polyolefine*, стр. 127, 2-е изд. Гамбург, Brunke Garrels, 1961.
159. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, *Makromol. Chem.*, **53**, 28 (1962).
160. J. P. Kennedy, L. S. Minckler, мл., G. G. Wanless, R. M. Thomas, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1441 (1964).
161. J. P. Kennedy, L. S. Minckler, мл., G. G. Wanless, R. M. Thomas, Там же, **A2**, 2093 (1964).
162. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, *Int. Symp. Macromol. Chem.*, Paris, July, 1—5, 1963.
163. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 381 (1964).
164. W. R. Edwards, N. F. Chamberlain, Там же, **A1**, 2299 (1963).
165. J. P. Kennedy, G. G. Wanless (неопубликованные данные).
166. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1991 (1944).
167. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, *Makromol. Chem.*, **64**, 1 (1963).
168. A. G. Evans, *The reactions of organic halides in solution*, стр. 15, Manchester, The Manchester Univ. Press, 1946.
169. G. Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956).
170. A. D. Ketley, *Polymer Letters*, **1**, 313 (1963).
171. B. S. Friedman, F. L. Morritz, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2000 (1956).
172. N. G. Gaylord, H. Mark, *Linear and stereoregular addition polymers*, N. Y., Interscience Publishers, 1959.
173. R. L. Meier, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3656.
174. J. P. Kennedy, J. J. Elliott, B. E. Hudson, мл., *Makromol. Chem.*, **79**, 109 (1964).
175. W. J. Roberts, A. R. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1226 (1950).
176. W. J. Roberts, A. L. Ward, *Encyclopedia of chemical technology*, v. 13, p. 700, N. Y., Interscience Publishers, 1954.
177. C. S. Marvel, J. R. Hanley, D. T. Longone, *J. Polymer Sci.*, **40**, 551 (1959).
178. C. S. Marvel, C. C. L. Hwa, Там же, **45**, 25 (1960).
179. T. Mukaiyama, T. Fujisawa, H. Nohira, T. Hyugaji, *J. Org. Chem.*, **27**, 337 (1962).
180. K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthau, A. Wenz, *Ann.*, **511**, 64 (1934).
181. K. Ziegler, H. Kleiner, F. Dersch, H. Wollthau, *Ann.*, **473**, 57 (1929); **511**, 1 (1934).
182. K. Ziegler, H. Kleiner, *Ann.*, **473**, 54 (1929).
183. K. Ziegler, F. Dersch, H. Wollthau, *Ann.*, **511**, 13 (1934).
184. K. Ziegler, L. Jakob, *Ann.*, **511**, 45 (1934).
185. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **49**, 499 (1936).
186. K. Ziegler, H. Grimm, R. Willer, *Ann.*, **542**, 90 (1939).
187. K. Ziegler, H. G. Gellert, *Ann.*, **567**, 43, 179, 185, 195 (1950).
188. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **64**, 323, 330 (1952).
189. K. Ziegler, *Brennstoff-Chemie*, **33**, 193 (1952).
190. K. Ziegler, Там же, **35**, 321 (1954).
191. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67**, 426, 541 (1955).
192. G. Natta, *J. Polymer Sci.*, **48**, 219 (1960).
193. E. J. Vandenberg, Там же, **C1**, 207 (1963).
194. J. K. Stille, *Chem. Rev.*, **58**, 541 (1958).

195. W. Cooper, *Progress in high polymers*, стр. 279, London, Heywood and Co., 1961.
196. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, *Quart. Rev.*, **16**, 361 (1962).
197. A. A. Morton, *Chem. Rev.*, **35**, 1 (1944).
198. A. A. Morton, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 969 (1947).
199. M. Roha, *Adv. in Polymer Sci.*, **1**, 512 (1960).
200. E. Perry, *Makromol. Chem.*, **65**, 145 (1963).
201. J. Boor, мл., *J. Polymer. Sci.*, **C1**, 237, 257 (1963).
202. G. Natta, L. Porri, G. Zanini, L. Fiore, *Chim. e ind. (Milano)*, **41**, 526 (1959).
203. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, **28**, 539 (1961).
204. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1488 (1962).
205. A. Zambelli, G. Natta, I. Pasquon, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 411 (1963).
206. M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. chim. France*, **1951**, 71.
207. J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem., Soc.*, **1953**, 2939.
208. P. Cossee, *Tetrahedron Letters*, **17**, 12, 17 (1960).
209. J. Chatt, B. L. Chaw, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 705.
210. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *Chim. e ind. (Milano)*, **42**, 255 (1960).
211. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Там же, **44**, 1212 (1962).
212. H. Uelzmann, *J. Polymer Sci.*, **32**, 457 (1958).
213. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956).
214. M. Szwarc, *Makromol. Chem.*, **35**, 132 (1960).
215. A. V. Tobolsky, D. J. Kelley, K. F. O'Driscoll, C. E. Rodgers, *J. Polymer. Sci.*, **28**, 425 (1958).
216. A. Gilchrist, Там же, **34**, 49 (1959).
217. J. L. R. Williams, T. M. Laakso, W. J. Dulmage, *J. Org. Chem.*, **23**, 638 (1958).
218. D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoski, *J. Polymer Sci.*, **49**, 297 (1961).
219. D. L. Glusker, I. Lysloff, E. Stiles, Там же, **49**, 315 (1961).
220. R. G. J. Miller, B. Mills, P. A. Small, A. Turner-Jones, D. G. M. Wood, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1323.
221. S. Winstein, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 169 (1958).
222. S. Brownstein, B. C. Smith, G. Ehrlich, A. W. Laubengayer, Там же, **81**, 3826 (1959).
223. G. E. Coates, N. D. Huck, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4512.
224. D. Braun, M. Herner, W. Kern, *Adv. in Chem.*, **34**, 120 (1962).
225. A. A. Korotkov, *Preprints of Papers, Int. Symp. Macromol. Chem., Prague, 1957*, Paper 66.
226. R. S. Stearns, L. E. Forman, *J. Polymer. Sci.*, **41**, 381 (1959).
227. M. Szwarc, Там же, **40**, 583 (1959).
228. D. J. Kelley, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1597 (1959).
229. C. G. Overberger, V. G. Kamath, Там же, **81**, 2910 (1959).
230. M. Morton, L. J. Fetters, E. E. Bostick, *J. Polymer Sci.*, **C1**, 311 (1963).
231. R. J. Orr, Там же, **58**, 843 (1962).
232. J. L. R. Williams, J. van den Berghe, W. J. Dulmage, K. R. Dunham, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1260 (1956); **79**, 1716 (1957).
233. A. A. Morton, L. D. Taylor, *J. Polymer Sci.*, **38**, 7 (1959).
234. W. Kern, D. Braun, M. Herner, *Makromol. Chem.*, **36**, 66 (1958).
235. A. A. Morton, F. K. Ward, *J. Org. Chem.*, **24**, 929 (1959).
236. G. E. Ham, *J. Polymer Sci.*, **46**, 475 (1960).
237. M. Szwarc, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1589.
238. G. Natta, F. Danusso, *Chim. e ind. (Milano)*, **40**, 445 (1958).
239. S. S. Medvedev, A. R. Gantmakher, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 173 (1963).
240. C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1192 (1963).
241. W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Fellmann, W. H. Snyder, J. E. Moore, *J. Polymer Sci.*, **46**, 317 (1960).
242. J. E. Mulvaney, C. G. Overberger, A. M. Schiller, *Adv. in Polymer Sci.*, **3**, 106 (1961).
243. C. E. Rogers, 140-th A. C. S. Meeting, Chicago, Sept. 1961, Abstr., 6 U, стр. 75.
244. H. Sinn, O. T. Onsager, *Makromol. Chem.*, **55**, 167 (1962).
245. Y. L. Spirin, A. A. Arest-Yakubovich, D. K. Polyakov, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1181 (1962).
246. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, Там же, **40**, 73 (1959).
247. H. Morita, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5853 (1957).
248. H. Г. Чернова, Михайлов, *ЖОХ*, **25**, 2280 (1955); *C. A.*, **50**, 9365 (1956).
249. F. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 600 (1960).
250. K. R. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **35**, 259 (1959).

251. H. V. Carter, B. J. McLelland, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 455 (1960).
252. D. J. Worsfold, S. Bywater, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5234.
253. I. Kuntz, *J. Polymer Sci.*, **54**, 569 (1961).
254. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *Высокомолекуляр. соед.*, **1**, 1333 (1959).
255. M. Morton, E. E. Bostick, R. A. Livigni, L. J. Fetters, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1735 (1963).
256. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ДАН*, **146**, 368 (1962).
257. D. Braun, W. Betz, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **42**, 89 (1960).
258. D. J. Worsfold, S. Bywater, *Там же*, **65**, 245 (1963).
259. J. Furukawa, *Polymer*, **3**, 487 (1962).
260. J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue, A. Kawasaki, N. Kawabata, *J. Polymer Sci.*, **35**, 268 (1959).
261. S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **32**, 97 (1959).
262. W. E. Goode, F. H. Owens, W. L. Myers, *J. Polymer Sci.*, **47**, 75 (1961).
263. A. Nishioka, H. Watanabe, K. Abe, Y. Sono, *Там же*, **48**, 241 (1960).
264. F. Dawans, G. Smets, *Makromol. Chem.*, **59**, 163 (1963).
265. A. Kawasaki, J. Furukawa, S. Inoue, K. Ito, *Там же*, **36**, 269 (1960).
266. A. A. Korotkov, S. P. Mitsngendler, V. N. Krasulina, L. A. Volkova, *J. Polymer Sci.*, **43**, 283 (1960).
267. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dall'Asta, F. Bernardini, *Там же*, **51**, 487 (1961).
268. R. J. Kray, *Там же*, **44**, 264 (1960).
269. J. M. Bruce, D. Farren, *Polymer*, **4**, 407 (1963).
270. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno, *J. Polymer Sci.*, **28**, 234 (1958).
271. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno, R. Sakata, K. Ito, *Makromol. Chem.*, **30**, 109 (1959).
272. J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Shioya, A. Kawasaki, *J. Chem. Soc. (Japan)*, *Ind. Chem. Sect.*, **62**, 268 (1959).
273. R. Sakata, T. Tsuruta, T. Saegusa, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **40**, 64 (1960).
274. J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue, *J. Polymer Sci.*, **26**, 234 (1957).
275. N. Ashikari, A. Nishimura, *Там же*, **31**, 249 (1958).
276. J. W. L. Fordham, C. L. Sturm, *Там же*, **33**, 503 (1958).
277. J. Furukawa, T. Tsuruta, *Там же*, **28**, 227 (1958).
278. Rohm and Haas Co., Бельг. пат. 566713 (1958); Solvlic Sa., Бельг. пат. 566532 (1958).
279. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, P. Chinie, I. W. Braggi, *Rend. Acad. Naz. Lincei*, **28**, 8 (1960).
280. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **71**, 623 (1959).
281. F. Patat, H. Sinn, *Там же*, **70**, 496 (1958).
282. H. Uelzmann, *J. Org. Chem.*, **25**, 671 (1960).
283. M. Julia, *C. r.*, **245**, 70 (1957).
284. K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **68**, 721 (1956).
285. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, P. Matthies, *J. Polymer Sci.*, **34**, 93 (1959).
286. K. C. Tsou, J. F. Megee, A. Malatesta, *Там же*, **58**, 299 (1962).
287. F. Danusso, *Chim. e ind. (Milano)*, **44**, 611 (1962).
288. J. Heller, D. O. Tieszen, D. B. Parkinson, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 125 (1963).
289. W. M. Saltman, W. E. Gibbs, J. Lal, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5615 (1958).
290. G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, D. Morero, *Chim. e ind. (Milano)*, **41**, 398 (1959).
291. H. Hopff, H. G. Elias, *Chimia*, **1961**, 479.
292. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Л. Стоцкая, *Усп. химии*, **30**, 462 (1961).
293. C. D. Nenitzescu, C. Huch, A. Huch, *Angew. Chem.*, **68**, 438, 581 (1956).
294. H. N. Friedlander, K. Oita, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1885 (1957).
295. R. van Helden, E. C. Kooyman, *Proc. Symp. Mech. Heterogeneous Catalysis*, Amsterdam, 1959, 110.
296. G. Bier, *Kunststoffe*, **48**, 354 (1958).
297. G. Natta, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **8**, 589 (1958).
298. D. B. Ludlum, A. W. Anderson, C. E. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1380 (1958).
299. C. Beermann, H. Bestian, *Angew. Chem.*, **71**, 618 (1959).
300. W. L. Carrick, A. G. Chasar, J. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5319 (1960).
301. F. Karol, W. L. Carrick, *Там же*, **83**, 2654 (1960).
302. D. S. Breslow, N. R. Newburg, *Там же*, **81**, 81 (1959).
303. P. H. de Bruyn, *Chem. Weekblad*, **56**, 161 (1960).
304. W. L. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6455 (1958).

305. J. C. W. Chien, Там же, **81**, 86 (1959).
306. E. Badin, Там же, **80**, 6545 (1958).
307. C. van Heerden, J. Polymer Sci., **34**, 46 (1959).
308. G. Natta, Makromol. Chem., **16**, 213 (1955).
309. F. Eirich, H. Mark, J. Colloid. Sci., **11**, 748 (1956).
310. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo, J. Polymer Sci., **26**, 120 (1957).
311. G. Natta, G. Mazzanti, Tetrahedron, **8**, 86 (1960).
312. М. И. Мосевичкий, Усп. химии, **28**, 466 (1959).
313. G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, F. Macchi, Chim. e ind. (Milano), **41**, 968 (1959).
314. F. Danusso, D. Sianesi, Там же, **44**, 474 (1962).
315. L. P. Hammet, Physical organic chemistry, N. Y., McGraw-Hill, 1940, стр. 184.
316. C. G. Overberger, L. H. Arond, D. Tanner, J. J. Taylor, T. Alfrey, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4848 (1952).
317. G. Natta, D. Sianesi, D. Morero, I. W. Bassi, G. Caporiccio, Rend. Acad. Naz. Lincei (8), **28**, 551 (1960).
318. C. W. Seelbach, E. Tornqvist, A. W. Langer, Esso Research and Engineering Co; Франц. пат. 1205754 (17.8.1959).
319. Farbwerke Hoechst Co, Бельг. пат. 550429 (1956).
320. G. Bier, A. Gumboldt, G. Schleitzer, Makromol. Chem., **58**, 43 (1962).
321. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, Там же, **56**, 224 (1962).
322. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernadino, Chim. e ind. (Milano), **42**, 457 (1960).
323. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Makromol. Chem., **61**, 178 (1963).
324. C. G. Overberger, F. Ang, J. Am. Chem. Soc., **82**, 929 (1960).
325. C. G. Overberger, S. Nozakura, J. Polymer Sci., **A1**, 1439 (1963).
326. G. Wilke, Angew. Chem. Intern. Ed., **2**, 195 (1963).
327. K. Ziegler, Organometallic chemistry, Ed. by H. Zeiss, N. Y., Reinhold Publishing Corp., 1960, стр. 236.
328. K. Ziegler, H. Martin, J. Stedefeder, Tetrahedron Letters, **20**, 12 (1959).
329. P. Longi, G. Mazzanti, G. Natta, P. Pino, Gazz. Chim. Ital., **87**, 549 (1957).
330. R. J. Kern, H. G. Hurst, J. Polymer Sci., **44**, 272 (1960).
331. M. L. Cooper, J. B. Rose, J. Chem. Soc., **1959**, 795.
332. A. Malatesta, Can. J. Chem., **37**, 1176 (1959).
333. D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2693 (1952); **75**, 3877, 3882 (1953).
334. H. Gilman, Там же, **76**, 3615 (1954).
335. C. E. H. Bawn, J. Gladstone, Proc. Chem. Soc., **1959**, 227.
336. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, J. Inorg. Nuclear Chem., **8**, 612 (1958).
337. G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, G. Pajaro, Chim. e ind. (Milano), **40**, 267 (1958).
338. H. Gilman, R. G. Jones, J. Org. Chem., **10**, 505 (1945).
339. L. Levy, Ann. Chim. Phys., **25**, 477 (1892).
340. F. Challenger, F. Pritchard, J. R. A. Jenks, J. Chem. Soc., **125**, 864 (1924).
341. W. P. Long, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1953 (1960).
342. E. J. Arlman, J. R. de Jong, Rec. trav. chim., **79**, 910, 1320 (1960).
343. H. de Vries, Там же, **80**, 866 (1961).
344. H. M. Spurlin, C. A. Lukach, D. Z. Christman, IUPAC, Int. Symp. Macromol. Chem., Montreal, 1961, Abstr. Papers, 103.
345. B. L. Erusalimskii, Wang Fo-Sung, A. P. Kavunenko, J. Polymer Sci., **53**, 27 (1961).
346. C. Eden, H. Feilchenfeld, Tetrahedron, **18**, 233 (1962).
347. Société Belge du Titane S. A., Бельг. пат. 559046; 559047; 559048 (1957).
348. National Lead Co., Англ. пат. 779490 (1957).
349. A. M. North, Proc. Roy. Soc., **A254**, 408 (1960).
350. G. I. Karapinka, J. J. Smith, W. L. Carrick, J. Polymer Sci., **50**, 143 (1961).
351. F. H. C. Edgecombe, Can. J. Chem., **41**, 1265 (1963).
352. A. P. Grai, A. B. Caller, F. H. C. Edgecombe, Там же, **41**, 1502 (1963).
353. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, Chim. e ind. (Milano), **39**, 1039 (1957).
354. J. van Schooten, S. Mostert, Polymer, **4**, 135 (1963).
355. Montecatini Co, Бельг. пат. 546474 (1956).
356. C. S. Marvel, R. G. Woolford, J. Am. Chem. Soc., **80**, 830 (1958).
357. Solvay a. Cie, Бельг. пат. 545968 (1956).

- 358. G. Bier, G. Messwarb, E. Nolken, M. Lederer, W. Eichhorn, K. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **74**, 977 (1962).
- 359. M. A. Muhs, F. T. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4697 (1962).
- 360. R. E. Rinehart, N. P. Smith, H. S. Witt, H. Romeyn, Там же, **83**, 4864 (1961).
- 361. A. J. Canale, W. A. Hewett, T. M. Shryne, E. A. Youngman, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1054.
- 362. J. Lal, *J. Polymer Sci.*, **31**, 179 (1958).
- 363. E. J. Vandenberg, *Итал. пат.* 571741 (1958); *Англ. пат.* 820469 (1959).
- 364. R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Polymer Sci.*, **41**, 520 (1959).
- 365. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **41**, 521 (1959).
- 366. E. J. Vandenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3538 (1961).
- 367. A. W. Langer, E. Tornqvist, *Am. pat.* 3032511 (1962).
- 368. G. Natta, P. Gorradini, I. Bassi, *Makromol. Chem.*, **18—19**, 455 (1956).
- 369. H. Sinn, H. Winter, W. Tirpitz, Там же, **48**, 59 (1961).
- 370. C. F. Feldman, E. Perry, *J. Polymer Sci.*, **46**, 217 (1960).
- 371. C. W. Childers, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 229 (1963).
- 372. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, *Rend. Acad. Naz. Lincei*, **29**, 491 (1960).
- 373. W. Cooper, *Rubber and Plastics Age*, **44**, № 1, 44 (1963).
- 374. E. W. Duck, *Rubber and Plastics Weekly, Ang.*, **18**, 246 (1962).
- 375. W. Cooper, D. E. Eaves, G. Vaughan, *Makromol. Chem.*, **67**, 229 (1963).
- 376. F. P. van de Kamp, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, **1**, 601 (1962).
- 377. G. Natta, L. Porri, L. Fiore, *Gazz. Chim. Ital.*, **89**, 761 (1959).
- 378. M. Roha, L. C. Kreider, M. R. Frederick, W. L. Beeers, *J. Polymer Sci.*, **37**, 51 (1959).
- 379. H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen, E. Prinz, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, **2**, 32 (1963).

Исследовательская компания Ессо,
США, Нью Джерси
