

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVII

1968 г.

Вып. 12

УДК 541.631 : 541.128

## СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ В ОБЛАСТИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Е. И. Клабуновский*

Рассматривается новая область полимеризационного катализа — катализитический синтез оптически активных полимеров нескольких классов: 1) поли- $\alpha$ -олефинов под влиянием диссимметрических катализаторов, действующих как гнионные или катионные катализаторы и 2) поли-окисей и поли-иминов под действием как гетерогенных, так и гомогенных координационных катализаторов. Рассмотрена стереоспецифическая полимеризация оптически активных олефинов и стереоэлективная полимеризация рацемических олефинов под влиянием оптически активных катализаторов. Библиография — 127 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2192
II. Роль гетерогенных катализаторов в стереоспецифической полимеризации	2193
III. Диссимметрические катализаторы полимеризации	2195
IV. Стереоселективная полимеризация оптически активных $\alpha$ -олефинов	2201
V. Стереоспецифический катализ при полимеризации окиси пропилена и иминов	2205
VI. Стереоэлективная полимеризация <i>DL</i> -окиси пропилена под действием диссимметрических катализаторов	2208
VII. Стереоэлективная полимеризация <i>DL</i> - $\alpha$ -олефинов	2216

### I. ВВЕДЕНИЕ

Успехи стереоспецифического катализа особенно заметны в области синтеза оптически активных полимеров. Именно здесь за последние годы осуществлены принципиально новые стереоселективные и стереоэлективные процессы и показаны преимущества применения оптически активных соединений в исследовании механизма стереоспецифического катализа. Начата работа и по направленному синтезу оптически активных полимеров с заданной структурой для использования их в качестве диссимметрических адсорбентов и компонентов катализаторов (литературу см. 1, 2).

Настоящий обзор ограничивается рассмотрением условий катализитического синтеза оптически активных полимеров, роли гетерогенных диссимметрических катализаторов в стереоспецифической полимеризации  $\alpha$ -олефинов, окиси пропилена и иминов и каталитической стереоэлективной полимеризации окиси пропилена и поли- $\alpha$ -олефинов.

Рассмотренный в данной статье большой экспериментальный материал, полученный в основном благодаря усилиям школ Натта, Фурукавы, Цуруты, убедительно показывает роль асимметрической адсорбции и комплексообразования в асимметрическом полимеризационном катализе, что представляет большой интерес для понимания механизма действия гетерогенных и гомогенных диссимметрических катализаторов.

## II. РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Присутствие поверхности гетерогенного катализатора в реагирующей системе снижает число элементов симметрии сравнительно с гомогенной реакцией, поэтому следует ожидать появления большей стереорегулярности в продуктах полимеризации в присутствии гетерогенных катализаторов. Однако и при гомогенной радикальной полимеризации в определенных условиях могут образовываться стереорегулярные полимеры.

Гетерогенность катализитической системы — обязательная при получении стереорегулярных поли- $\alpha$ -олефинов, по-видимому, становится излишней при полимеризации других мономеров (альдегиды, диены, акрилаты). Стереорегулярный поливинил-изобутиловый эфир по Шильдкнхту<sup>3</sup> может образоваться и в отсутствии твердой поверхности с растворимыми катализаторами<sup>4</sup>. Однако в этом случае особое значение приобретает строение мономера и условия полимеризации. Мономеры должны содержать не менее двух функциональных групп, электронно взаимодействующих друг с другом, реакцию следует проводить при низких температурах для уменьшения степени свободы вращения цепей, а присутствие больших объемистых групп в мономере обеспечивает жесткость цепей и высокую стереорегулярность<sup>5</sup>. Поскольку стереоспецифичность определяется структурой атомов, окружающих конец цепи и отстоящих от него не более, чем на 20 Å, что соответствует размерам больших комплексов, то для появления стереоспецифичности по Шварцу и Смиду<sup>6</sup> необязательно наличие макроскопической поверхности. Так, изотактический полистирол может быть получен и в гомогенном растворе с  $n$ - $C_4H_9Li$  в качестве инициатора при  $-30^\circ$ . Растворитель также оказывает большое влияние: в толуоле метилметакрилат при действии флюорениллития дает изотактический, а в диметоксистане — синдиотактический полимер. Однако если не рассматривать особых случаев, гетерогенность системы остается необходимым условием (особенно при полимеризации  $\alpha$ -олефинов) для получения стереорегулярных полимеров. В случае гетерогенных катализаторов стереоспецифичность существенно зависит от стадии адсорбции мономеров на активном центре, присутствующем на поверхности твердого катализатора. Стереорегулярные полимеры получаются на катализаторах, действующих по ионно-координационному механизму (анионному и катионному). В их состав входят металлы, способные координировать молекулы мономера перед стадией вхождения в растущую цепь. Специфическим действием обладают металлы с малым ионным радиусом (Al, Be, Li) и соединения переходных металлов. Существенно также стерическое влияние объемистых групп в присоединяющемся мономере. Однако этот фактор не может быть решающим в стереоспецифической полимеризации и может приводить лишь к стереорегулярности синдиотактического типа.

Представления о механизме действия катализаторов Циглера — Натта несколько варьируют у разных авторов (см. монографию Цуруты<sup>7</sup>), но в одном они сходны: строение макромолекулы определяется стадией адсорбции мономера на поверхности гетерогенного катализатора. В состав активного центра на поверхности могут входить металлалкилы, адсорбированные на  $TiCl_3$  или  $TiCl_2$  (Фридлендер), и механизм роста цепи является разновидностью матричной полимеризации, когда оба конца цепи закреплены на поверхности. По Нениеску катализатором являются титанорганические соединения, которые расщепляются на радикалы. Натта считает, что при координационной анионной полиме-

ризации на поверхности кристаллов  $TiCl_3$  происходит адсорбция  $AlR_3$  с образованием активных центров, количество которых может быть определено, например, с применением  $AlR_3$  меченого  $C^{14}$ .

Асимметрические центры образуются с участием атомов алюминия и пространственная конфигурация цепи определяется тем способом, которым подходит молекула мономера между  $Al$  и  $R$ . Поскольку возможно существование двоякого подхода, то образующийся полимер (изотактический) представляет смесь *DDD*- и *LLL*-структур.

Когда две из координированных групп имеют разную химическую природу, возможны энантиоморфные структуры в поверхностных комплексах. Высокая стереоспецифичность такого катализатора должна проявляться и тогда, когда он связан с растущей цепью (Натта<sup>4</sup>).

Вопрос о природе активных центров подвергся детальному обсуждению. По данным Кэррик и др.<sup>8</sup>, вопреки мнению Натта, рост идет на активных центрах переходных металлов без непосредственного участия восстанавливающего агента ( $AlR_3$ ). Косси<sup>9</sup> предполагает, что полимеризация происходит на ионе титана на поверхности решетки  $TiCl_3$  (или  $TiCl_2$ ), в которой один из атомов хлора заменен на алкильную группу  $R$ , а рядом находится вакантное место, на котором и происходит адсорбция молекулы мономера. После этой стадии в активном центре сохраняется  $Ti-Al$ -связь и вакантное место, которые меняются только местами.

На полимеризацию по анионному механизму сильное влияние оказывают стерические факторы благодаря малому радиусу координирующего катиона металла. Стереорегулирующая способность этих катализаторов выше, чем в катионной полимеризации и стерические факторы являются решающими. Считается, что присоединяющаяся молекула мономера должна быть предварительно ориентирована, хотя сущность переходного состояния еще не выяснена.

По Косси<sup>9</sup> активным центром гетерогенных катализаторов Циглера — Натта является ион переходного металла, имеющий октаэдрическую конфигурацию. Молекула  $\alpha$ -олефина при адсорбции на поверхности располагается таким образом, чтобы образовать  $\pi$ -связь с ионом титана и занимает вакантное место так, чтобы  $CH_3$ -группа (в случае пропилена) была направлена от поверхности, а  $CH_2$  — к поверхности катализатора.

Такая ориентация молекулы мономера объясняет присоединение «голова к хвосту». Действие  $AlR_3$  сводится к алкилированию поверхности катализатора. Схема объясняет образование изотактических полимеров и то, что олефины с неконцевой двойной связью и с большой группой  $R$  вообще не полимеризуются. Кроме того, известно, что такие соединения как ацетилен, вода,  $CO$  — являются ядами, так как прочно связываются с катализатором на вакантных местах.

Крам<sup>10</sup> объясняет стереоспецифическую полимеризацию на основе стерического отталкивания между заместителями в мономере и предпоследнем звене цепи. Растущая цепь берет начало от ребра кристалла катализатора. При этом мономер, входящий в цепь, будет реагировать при наименьших стерических препятствиях, когда  $R$  будет находиться с той же стороны, что  $H$  — у асимметрического атома углерода.

Очевидно, гораздо большую роль в этом процессе можно ожидать от диссимметрического катализатора, способного при асимметрической адсорбции образовывать поверхностные диастереоизомеры. При этом схема Косси хорошо объясняет образование таких «диастереоизомеров».

Эти представления использовали Крылов и Лившиц<sup>11—13</sup> для объяснения асимметризующего действия найденного ими гетерогенного катализатора — *d*-тартрата магния при полимеризации окиси пропилена.

Представления о существовании на поверхности катализатора асимметрических центров высказаны в общем виде Хартунгом и др.<sup>14</sup> Авторы, основываясь на «трехточечной адсорбции» Огстона<sup>15</sup> и мультиплетной теории катализа Баландина<sup>16</sup> рассматривают на поверхности катализатора несколько родов центров.

Если два энантиоморфных центра присутствуют в равных количествах, стереоспецифичности не наблюдается. Однако при рассмотрении этого вопроса Хартунг и др.<sup>14</sup> делают неправильный вывод, считая, что при гидрировании, например,  $(-)$ - $\alpha$ -оксииминопропиофенона образуется оптически деятельный продукт в результате действия только одного вида центров (см.<sup>17</sup>), тогда как этот результат обусловлен чисто стерическим взаимодействием вследствие асимметрического синтеза под действием исходного асимметрического центра в молекуле.

Для выяснения вопроса о свойствах энантиоморфных комплексов, образующихся между диссимметрическими центрами катализатора и молекулой мономера, целесообразен подход, который предложили Пайаро, Коррадини и др.<sup>18, 19</sup>, исследовавшие диастереоизомерные комплексы олефинов с оптически активным комплексным соединением.

Олефин несимметрического строения может быть координирован сл-связью с комплексным соединением переходного металла с образованием двух энантиоморфов. Причем, если переходный металл содержит оптически активный лиганд, то образующиеся с олефином диастереоизомеры могут быть разделены. Действительно, были получены и разделены комплексы:  $\text{PtCl}_2[(-)-(S)\text{-}\alpha\text{-фенилэтиламин}]X$ , где  $X$  = стирол, пропилен, транс- и цис-бутен-2. Для первых трех диастереоизомеров получены  $[M]_D^{18}$ :  $+1200 \pm 150^\circ$ ,  $-300 \pm 50^\circ$ ;  $-280 \pm 20^\circ$ . Комплекс с цис-бутеном-2, ввиду симметрии молекулы, как и следовало ожидать, не дал диастереоизомеров.

Асимметрическая индукция возникает при координации олефина на поверхности гетерогенного катализатора, в котором предварительно были созданы асимметрические центры.

### III. ДИССИММЕТРИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

#### 1. Каталитический асимметрический синтез поли- $\alpha$ -олефинов

Полимеризация  $\alpha$ -олефинов — наиболее изученная область стереоспецифической виниловой полимеризации. Изотактические поли- $\alpha$ -олефины получались только при использовании гетерогенных катализаторов, а высокая стереоспецифичность обнаруживалась в том случае, когда металлоорганический компонент наносился (по Натта) на носитель — кристаллические модификации  $\text{TiCl}_3$ , имеющие слоистую решетку. При использовании других носителей, например,  $\beta\text{-TiCl}_3$ , имеющего другую решетку, или окислов металлов — получаются низкорегулярные полимеры.

В оптически активных полимерах можно ожидать большей степени регулярности строения, чем в соответствующих полимерах из рацемических мономеров, так как наличие асимметрических центров в мономере будет способствовать за счет стерического влияния образованию преимущественно одной конфигурации цепи.

Неправильное понимание роли асимметричности атомов в цепи полимеров вызвало попытки получения оптически активных виниловых поли- $\alpha$ -олефинов.

Мурахаси и др.<sup>20</sup> под действием катализатора  $TiCl_3 +$  три (2-метилбутил)-алюминий при  $70^\circ$  полимеризовали стирол и получили полистирол, ничем не отличающийся от полимера, получающегося под действием рацемического катализатора. Полимеризация стирола с оптически активным 2-метилбутилнатрием дала также неактивный полимер. Однако Браун и Керн<sup>21</sup> нашли, что полистирол, полученный с применением оптически активного 2-метилбутилнатрия (85% оптической чистоты) обладал небольшим вращением (до  $0,120^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} +0,60^\circ$ ). Расчет вклада концевых групп в полимерную цепь показал, что оптическая активность полимера не превышает величин, обусловленных образованием на концах цепи групп  $C_5^*H_11—CH_2CH(C_5H_5) —$ . Этот вклад больше для низкомолекулярных аморфных фракций, где в макромолекуле входит одна 2-метилбутильная группа ( $0,120^\circ$  при  $M=5400$ ) и меньше у изотактических фракций ( $0,011^\circ$  при  $M=28\ 800$ ). Применение дисперсии вращения позволило повысить наблюдаемые для аморфных полимеров величины вращения.

Таким образом, хотя в рассмотренном случае гетерогенного катализа и можно было ожидать стерического регулирования ориентации мономера в стадии инициирования под влиянием поверхности катализатора, эти результаты указывают на то, что полимеризация начинается алкил-анионом катализатора.

Фрей и Робинсон<sup>22</sup> надеялись доказать наличие оптической активности в полипропилене, полученном под действием (+)-три-(2-метилпентил)-алюминия (38% оптической чистоты), подвергая пиролизу полимер. В низкомолекулярных фрагментах цепи можно было бы ожидать появления оптической активности как в результате наличия асимметрических атомов, так и в результате «спирализации» цепи. Но результат был отрицательный.

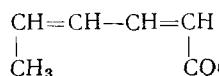
То, что оптически активный растворитель может оказывать асимметризующее действие при синтезе и разделении рацематов, известно давно (1, стр. 109, 186). Из теоретического рассмотрения этого вопроса в работе Амая<sup>23</sup> следует, что вероятность образования оптически активных полимеров под действием оптически активного растворителя возрастает с понижением температуры и концентраций. Однако попытка индуцировать «спирализацию» цепи, полимеризуя пропилен действием (+)-три-(2-метилпентил)-алюминия под асимметризующим влиянием (+)-пинана в качестве растворителя была неудачной<sup>20</sup>.

Исследования в области оптически активных поли- $\alpha$ -олефинов связаны в основном с именами Натта и Пино. Натта и сотр.<sup>24</sup> осуществили асимметрический каталитический синтез тритактических полимеров, исходя из оптически неактивных мономеров под действием диссимметрических катализаторов. При действии диссимметрического катализатора: 2-метилбутиллития на метил-*транс*-*транс*-сорбат получен полиметилсорбат<sup>25</sup> с  $[\alpha]_D=3,1^\circ$  ( $a_D=0,235^\circ$ ,  $c=2,55$ ,  $l=3$ );  $[M]_D=3,9^\circ$ ;  $[M]_{375}=13,5^\circ$ . Исходный *транс*-*транс*-сорбат дает только *эритро*-*диизо*-*транс*-тактический полиметилсорбат. Другие возможности (*транс*-*трео*-, *цис*-*трео*-, *цис*-*эритро*), — не реализуются. Оптическая активность его значительно превышает ту величину, которую можно было бы ожидать от вклада во вращение концевых групп и близка к величине для модельного соединения. Отсутствие концевых групп из катализатора в полимере было доказано химически<sup>26, 27</sup> и с применением  $C^{14}$ . Сравнительно небольшая величина  $\alpha$  указывает на отсутствие спирализации цепи, что предполагалось для поли- $\alpha$ -олефинов, и целиком обусловлено асимметрическими атомами в главной цепи.

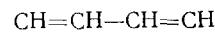
Исходя из эфиров винилакриловой (I), сорбиновой (II), стирилакриловой (III) кислот, получены высококристаллические 1,4-эритро-диизотранс-тактические полимеры, обладавшие оптической активностью:



(I)



(II)



(III)



В табл. 1 приведены данные по оптическому вращению полимеров, полученных при применении указанных эфиров в полимеризации с катализатором, несущим оптически активную группу  $[(+)-2\text{-мethylbutyllit}]$ , а также при использовании комплекса бутиллития с асимметрическим основанием Льюиса —  $(-)\text{-mentiletilovym}$  эфиром.

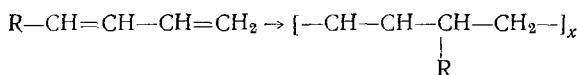
ТАБЛИЦА 1

Мономер	Катализатор	Оптическое вращение полимера в хлороформе		$[\text{M}]_D$
		$\alpha_D$ , град.	$[\alpha]_D$ , град.	
Метилсorbit	$(R)\text{-2-methylbutyllit}$	-0,70	-7,95	-10,0
Бутилсorbit		+0,36	+3,3	+5,5
Бутил- $\beta$ -стирилакрилат		+0,31	+2,0	+4,6
Метил- $\beta$ -винилакрилат	бутиллитий- $(-)\text{-mentiletilovyy}$ эфир		+7,2	
Метилсorbit		0,27	+6,4	+3,0
Бутилсorbit		0,57	+8,4	+14,1
Бутил- $\beta$ -стирилакрилат		0,42	-3,7	+8,5

Механизм действия первого катализатора — оптически активного металлоорганического соединения  $\text{R}^*\text{Li}$  заключается, по-видимому, во вхождении  $\text{R}^*$  в первое мономерное звено с последующим переносом вдоль растущей цепи.

Второй тип катализатора индуцирует асимметрию в первом звене без образования  $\sigma$ -связи между диссимметрическим агентом в катализаторе и цепью.

При применении катализатора  $\text{C}_5\text{H}_11\text{Li}$  — полимер содержит одну алкильную группу на 150—250 мономерных звеньев, и, следовательно, оптическая активность не может быть обусловлена их вкладом в общее вращение ( $[\alpha]_D$ , обусловленное концевыми группами в 100 раз меньше наблюдаемой величины вращения). Следовательно, оптическое вращение целиком обязано асимметрическим атомам в цепи. Это же относится и к комплексному катализатору  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  — ментилэтиловый эфир, который хотя и легко диссоциирует, но целиком ответственен за асимметризацию реакции<sup>27</sup>. Сопряженные замещенные диены (пиперилен, фенилбутадиен) полимеризуются под действием диссимметрических катализаторов с образованием оптически активных полимеров с асимметрическими центрами в главной цепи:



Исходя из пиперилена Натта и сотр.<sup>28</sup> получили *cis*-1,4-полипентадиен с преимущественным содержанием изотактических цепей. Применились катализаторы  $\text{AlR}_3-\text{Ti}(\text{OR})_4$ , причем в случае системы с  $\text{R}=(+)-2\text{-methylbutyl}$  и  $\text{R}=n\text{-butyl}$ , полимер с высоким молекулярным весом не обнаружил оптической активности и лишь для низкомолекуляр-

ной фракции было найдено  $\alpha_D = 0,03^\circ$  ( $[\alpha]_D = 1,76^\circ$ ), возможно за счет вхождения концевой группы от катализатора.

При действии (+)- $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3 - \text{VCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  на 1,3-транс-пентадиен<sup>29</sup> образуется 1,3-транс-изотактический полипентадиен с  $[\alpha] = 1,05^\circ$  ( $\alpha_D^{18} = -0,11^\circ$ ). Оптическая активность убывает с ростом молекулярного веса, указывая на существование асимметрической индукции в начальном стадии роста цепи.

Для системы  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - (-)$ -тетра-(ментокси)-титан получены оптически активные *цис*-1,4-изотактические полипентадиены с максимальным удельным вращением до  $-22,8^\circ$  и  $[\eta] = 6,8$  (78% *цис*-цепей).

Этот пример интересен тем, что помимо оптической активности за счет асимметрических атомов в цепи еще, возможно, существуют и конформационные факторы:  $\alpha$  растет с увеличением доли изотактических *цис*-1,4-структур. Далее, то, что асимметризующее действие проявляет катализатор, содержащий асимметрическую ментильную группу, связанную с атомом титана, указывает на включение в активный центр в координирующем катализаторе переходного металла. Мономер координируется с этим центром и рост происходит на поверхности гетерогенного катализатора.

Аналогично, транс-пентадиен под действием катализитического комплекса  $[\text{VCl}_3 - (+)$ -три-(2-метилбутил)-алюминий] дает оптически активный транс-1,4-изотактический полипентадиен<sup>29</sup>.

Алиев<sup>30, 31</sup> исследовал асимметрическую полимеризацию транс-1-фенилбутадиена-1,3 под действием (+)-2-метилбутиллития и указал на низкую оптическую активность ( $\alpha_D^{25} 0,014 - 0,018$  при  $\lambda = 1,55$ ), что, однако, находится в пределах ошибок измерений. Применение метода дисперсии вращения не позволило убедительно показать осуществление асимметрического синтеза, так как хотя величина  $[\alpha]$  для  $\lambda = 390$  по сравнению с  $\lambda = 589$  мкм повышалась в 2,5—3 раза, но одновременно возрастали и ошибки измерений, анализа которых сделано не было.

При полимеризации фенилбутадиена на комплексном катализаторе бутиллитий — (-)-ментилэтиловый эфир при  $0^\circ$  и  $15^\circ$  в гептане и толуоле получены полимеры со значительной активностью и низкой характеристической вязкостью (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Отношение мономер/литий	Полифенилбутадиен			Растворитель	Отношение мономер/литий	Полифенилбутадиен			Растворитель
	[\eta]	$[\alpha]_{390}$ , град.	$[\alpha]_{390} \cdot M$			[\eta]	$[\alpha]_{390}$ , град.	$[\alpha]_{390} \cdot M$	
37,6	0,075	+0,982	42,2	толуол	54	0,195	0,838	88,0	гептан
54	0,23	0,524	49,8	гептан	37,6	0,095	1,272	63,6	толуол
27	0,18	1,022	74,6	то же	27	0,124	1,595	104	гептан

Наибольшая оптическая активность полимеров наблюдалась при соотношении: эфир : бутиллитий = 2. Снижение температуры реакции и увеличение полярности растворителя приводит к падению оптической активности полимера. Оптическое вращение образцов полимеров не зависит от молекулярного веса, что предполагает механизм асимметрического роста, при котором асимметрический синтез осуществляется в результате конфигурационной ориентации мономера при координации с атомом лития через взаимодействие с асимметрическим лигандом — ментилэтиловым эфиром.

## 2. Асимметрическая катионная полимеризация

При полимеризации циклических мономеров (бензофуран<sup>32</sup>) применяются катионные катализаторы, образующие комплекс с оптически активным противоионом, конфигурация которого определяет вместе с образующейся цепью пространственную конфигурацию первого звена и стерически контролирует рост цепи. Для усиления стереоспецифичности действия<sup>23</sup> реакцию проводят при  $-75 \div -100^\circ$  в толуоле под действием, например, комплексного катализатора:  $C_2H_5AlCl_2$ —(—)- $\beta$ -фенилаланин (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

### Полимеризация бензофурана на катионных катализаторах

Катализатор	Асимметрический сокатализатор	Полимер, $[\alpha]_D$ , град. (бенз.)	$[M]_D$ , (диокс.), град.	$\alpha_D$
$AlCl_2 \cdot C_2H_5$	(—)- $\beta$ -фенилаланин	—33,1	—39,1	—2,65
$AlCl_2 \cdot C_2H_5$	(+)- $\beta$ -фенилаланин	+13,1	+15,5	
$AlCl_2 \cdot C_2H_5$	(+)-10-камфорсульфокислота	—3,8	—4,5	—0,68
$AlCl_2 \cdot C_2H_5$	(+)-тетраметиламмоний-10-камфорсульфонат	—2,4	—2,8	
$AlCl_2 \cdot C_2H_5$	(—)-брюцин	+2,8	+3,3	0,47
$AlCl_3$	(—)-фенилаланин	—28,5		

В каждом мономерном звене имеются два асимметрических атома; полимер не содержит концевых групп из катализатора (доказано с применением фенилаланина меченого  $C^{14}$ <sup>33-36</sup>).

Полимер обладает высокой конформационной стабильностью: он не рацемизуется даже при нагревании в декалине при  $200^\circ$  в течение нескольких часов. Это подтверждается и низким температурным коэффициентом оптического вращения:  $+0,04^\circ \pm 0,01$  на  $1^\circ$ .

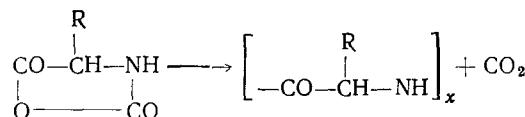
Хотя оптическая активность и связана со стереорегулярностью пространственной структуры полимерной цепи, но она не обязательно обусловливает склонность полимера к кристаллизации. Так, изотактические или дизотактические полимеры (например, полибензофуран) получаются аморфными, хотя они оптически активны. Стерически регулярные, но аморфные полимеры, например изотактические, могут быть закристаллизованы в виде их производных, в которых они сохраняют свою стерическую конфигурацию: вероятно, как, например, в случае полибензофурана, стерическая конформация цепи полибензофурана такова, что не позволяет создать регулярную упаковку цепи в кристаллической решетке<sup>5, 32</sup>. Предполагается, что полибензофуран частично изотактичен, так как оптическая активность в главной цепи не может быть связана с синдиотактической структурой вследствие внутренней компенсации. Оптическая активность полибензофурана — постоянна во времени. Кривая дисперсии вращения обнаруживает максимум при 303 мкм:  $[M]_{303} = -800^\circ$ .

Асимметрический синтез обусловлен ориентирующим влиянием отрицательного противоиона, находящегося на растущем конце полимерной цепи. Эффективность такого асимметрического синтеза (в расчете на звено) гораздо выше, чем в случае низкомолекулярных соединений и приближается к ферментативным асимметрическим синтезам<sup>33</sup>. Механизм действия, очевидно, заключается, в отличие от катализитического, в передаче асимметрической индукции по цепи с помощью асимметрического противоиона, причем мономеры присоединяются преимущественно

в одной конфигурации. Этот механизм подтверждается отсутствием зависимости оптической активности от молекулярного веса полимера<sup>37, 38</sup>.

При исследовании процесса Фарина, Натта и Брессан<sup>38</sup> установили, что асимметрическая полимеризация бензофурана — автокатализическая реакция. Оптическая активность существенно зависит от концентрации мономера и проходит (от начальной величины 25—30°) через максимум в ходе полимеризации до постоянной конечной величины. Если в начале реакции уже имеются небольшие количества предварительно образованного или введенного полимера, то  $[\alpha]$  образующегося полибензофурана с самого начала реакции равна постоянной конечной величине:  $[\alpha]_D$  85—90°. Это позволяет предполагать автокатализическую реакцию под влиянием образующегося полимера. При полимеризации наблюдаются три стадии: 1) образование низкомолекулярного полимера с низкой  $[\alpha]$ , 2) повышение молекулярного веса и  $[\alpha]$  и 3) снова образование низкомолекулярных фракций. Вторая стадия — автокатализическая<sup>39</sup>. Действительно, введение в сферу реакции готового полимера в 5—10 раз замедляет скорость процесса, но повышает асимметризующий эффект, который не зависит ни от знака, ни от величины вращения введенного полимера, а только от асимметрии катализатора [(+)-полимер получается при применении (+)- $\beta$ -фенилаланина]. Вероятно, образующийся полимер усиливает стерическое действие катализатора:  $\text{AlCl}_3 \cdot (\beta\text{-фенилаланин})$ . Полибензофуран сам благодаря атомам кислорода может действовать как основание Льюиса и модифицировать структуру противоиона. По-видимому, в катализическом комплексе (при отношении  $\text{AlCl}_3$ : фенилаланин  $\approx 3$ ) один моль  $\text{AlCl}_3$  связан гораздо слабее, и образующийся полимер образует комплекс с  $\text{AlCl}_3$ , модифицируя катализатор. Под действием такого катализатора затем образуется полимер с высоким значением  $[\alpha]$ . Поэтому, как полагают Натта и сотр.<sup>38</sup>, автокатализическое действие имеет не стерическую, а химическую природу.

Этот асимметрический автокатализ макромолекул имеет глубокую аналогию с ферментативными асимметрическими синтезами в природе. Подобная картина наблюдается также, например, при полимеризации ангидридов Лейкса (см. обзор<sup>40</sup>).



Кинетика этой реакции обладает рядом особенностей: быстрая стадия инициирования сопровождается процессами роста цепи — сначала медленного (образование низкомолекулярного полипептида) и затем быстрого (превращение в высокомолекулярный полипептид). Согласно Доти, на первой стадии образуется клубок ( $\beta$ -пептид), а на второй —  $\alpha$ -спираль, растущая гораздо быстрее. Если реакции инициировать  $\alpha$ -пептидом, то первой стадии вообще не наблюдается, если же реакцию вести в диметилформамиде, где спирали не образуются, то пропадает вторая стадия. Этот механизм подтверждается исследованием кинетики полимеризации оптически чистых изомеров ангидрида Лейкса и смесей изомеров. Однородная  $\alpha$ -спираль устойчива: включение в нее остатков с противоположной конфигурацией снижает ее стабильность. Поэтому рацемическая смесь полимеризуется намного медленнее, чем оптический изомер. Однако скорость полимеризации последнего, если к нему добавить антипод, снижается больше, чем в том случае, когда каждый изомер полимеризуется отдельно. Это объясняется тем, что

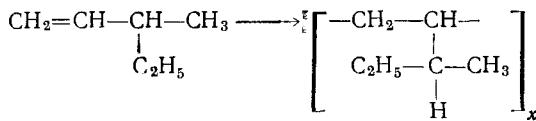
полимеризация, например, *d*-изомера инициируемая  $\alpha$ -пептидами, полученными из *l*-изомера, протекает сначала медленно, и быстрая полимеризация начинается только тогда, когда к инициатору присоединится достаточно *d*-звеньев, чтобы образовать из них спираль. Роль последних (или иных жестких конформаций) видна из того, что, например, для снижения константы скорости в 3 раза достаточно к *l*-ангидриду добавить всего 5% *d*-изомера. Рацемат полимеризуется в 17 раз медленнее оптических изомеров. Так, полимеризация *L*-N-карбоксиангидрида  $\gamma$ -бензил-*L*-глутаминовой кислоты, идет с большой скоростью при добавлении в качестве инициатора полимера  $\gamma$ -бензил-*L*-глутаминовой кислоты. В случае рацемата ангидрида реакция идет в два раза медленнее. В системе: *L*-полимер — инициатор и *D*-ангидрид сначала *D*-звенья входят в правую спираль *L*-полимера, не изменяя ее формы, но по мере накопления *D*-звеньев наблюдается инверсия  $[\alpha]$  с возрастанием скорости в результате превращения  $\alpha$ -спирали *L*-полимера в левую спираль *D*-полимера.

Сравнение относительных скоростей присоединения *D*- и *L*-изомеров к правой  $\alpha$ -спирали *L*-полимера показало, что *L*-ангидрид почти в 5 раз активнее *D*-антиподы<sup>40</sup>.

#### IV. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

На примере полимеризации  $\alpha$ -олефинов с использованием металлоорганического катализатора, содержащего оптически активные алкильные группы было найдено<sup>5</sup>, что активные алкильные группы входят в некоторой степени в полимерную цепь, при этом в низкомолекулярных фракциях, если доля этих групп достаточно велика, обнаруживается оптическое вращение. Если же исходят из оптически активных мономеров, то при применении того же оптически активного катализатора образуется полимер, вращение которого может в 5—30 раз превышать оптическое вращение модельного соединения, т. е. молекулы, имеющей строение звена цепи полимера.

Бейли и Иейтс<sup>41</sup> на Конференции Американского химического общества (1960 г.) сообщили об исследовании влияния асимметрических атомов в боковых группах в поли- $\alpha$ -олефина на его кристалличность. При полимеризации (+)-3-метилпентена ( $[\alpha]_D^{25} + 33,49^\circ$ ) (под действием  $TiCl_4 - Al(n-C_4H_9)_3$  в ксиоле, 120—132°, 7 дней) получено две фракции полимера: атактический с  $[\alpha]_D^{23} + 94,9^\circ$  и изотактический с  $[\alpha]_D^{23} - 257^\circ$  и т. пл. 271—8° и растворимый только в 1,1-дитолилэтане. (+)-3-Метилпентен с 4-метилпентеном дали сополимер с  $[\alpha]_D^{26} + 112,4^\circ$ ; т. пл. 190°, содержащий мономеры в соотношении (60:40). Резкое увеличение оптического вращения в полимере сравнительно с мономером авторы связывают со спирализацией цепи

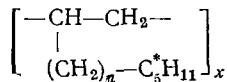


Полимер из *dl*-3-метилпентена имел т. пл. 229—237°, растворялся в 1,1-дифенилэтане и состоял из равных количеств аморфной и кристаллической фаз.

Большую серию работ по полимеризации оптически активных  $\alpha$ -олефинов опубликовали Пино и сотр.<sup>42—55</sup>. Из оптически активных мономе-

ров получались оптически активные поли- $\alpha$ -олефины с асимметрическими центрами в боковой цепи. Эти реакции осуществлялись как под действием обычных катализаторов Циглера—Натта, так и оптически активных металлоорганических катализаторов. Под действием последних была осуществлена стереоэлективная полимеризация — избирательная полимеризация одного из оптических антиподов в рацемическом мономере.

Полимеризация  $\alpha$ -олефинов, протекающая на гетерогенных комплексных катализаторах типа  $TiCl_4—R_3Al$ , приводит к полимерам, обладающим высокой степенью стереорегулярности. Ряд особенностей их свойств позволили Пино и Натта предположить, что в полимерах образуются вторичные структуры спирального типа, подобные  $\alpha$ -спиралям белков и полипептидов. На возможность существования спиральных структур виниловых полимеров указывал еще Натта в 1954 г., однако доказательств их существования в растворах и в расплаве еще не было найдено. Детальные исследования Пино во многом помогли выяснить характер вторичных структур поли- $\alpha$ -олефинов. В пользу предположения о наличии спиральных структур говорили следующие данные: высокая степень стереорегулярности, высокие температуры плавления, повышенные значения  $[\alpha]_D$ , превышающие величины для мономеров и модельных соединений в 5—30 раз. Величина  $[\alpha]$  сильно зависит от стереорегулярности полимеров и стремится к предельному значению<sup>53</sup> с ростом стереорегулярности. У стереорегулярных образцов оптическое вращение менее чувствительно к изменению регулярности структуры<sup>53</sup>. Абсолютная величина  $[\alpha]_D$  растворов полимеров убывает с температурой, причем для изотактических фракций наблюдается необычно высокий температурный коэффициент, близкий к значениям, найденным для растворов белков и полипептидов (для фиброна шелка, например: 0,30). Величина  $[\alpha]_D$  зависит от строения боковой цепи полимера, причем существует оптимальное расстояние ( $n=1$ ) асимметрического центра в боковой группе от главной цепи:



Все эти факты Пино рассматривает как подтверждение существования в растворах (в расплаве и в твердом состоянии) поли- $\alpha$ -олефинов вторичных образований, аналогичных  $\alpha$ -спиралям белков или полипептидов (см.<sup>56</sup>).

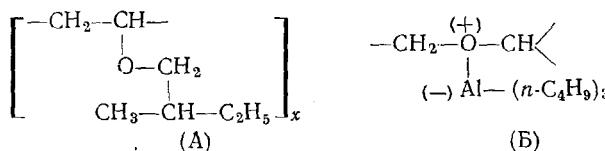
Поскольку вклад в общее вращение спиральных структур повышает общее вращение, уменьшение  $[\alpha]$  может служить указанием на убыль стереорегулярности полимерной структуры — главной цепи, на это указывает и значительный отрицательный температурный коэффициент  $\Delta[\alpha]/\Delta t$ , характеризующий обратимую убыль с ростом температуры регулярных спиральных сегментов в макромолекулярной цепи.

Применение расчета по полуэмпирическому методу Брюстера<sup>57</sup> позволило установить, что у мономеров с (*R*)-конфигурацией образуются изотактические полимеры, имеющие преобладание правых спиралей.

Однако, несмотря на плодотворность такой интерпретации особенностей строения поли- $\alpha$ -олефинов, в последнее время все чаще возникают сомнения в справедливости такой трактовки<sup>58</sup> и высказывается мнение в пользу существования не спиралей, а заторможенных конформаций.

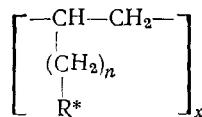
Ниже приводятся экспериментальные данные, полученные Пино и сотр. по оптически активным поли- $\alpha$ -олефинам и виниловым эфирам в присутствии диссимметрических катализаторов.

Существование жестких конформаций, возможно, спирального типа, предположили Пино и сотр.<sup>46</sup> при полимеризации (*S*)-2-метилбутилвинилового эфира ( $[\alpha]_D^{25} + 6,68^\circ$ ). Полимер в растворе толуола имел низкое вращение ( $[M]_D^{25} + 1,1^\circ$ ), не зависящее от стереорегулярности (данные ИК-спектров и рентгенографии) полиэфира и мало изменяющееся с температурой ( $\Delta[M]/\Delta t + 0,02$ ). Такое поведение объясняется наличием эфирного кислорода между асимметрической группой и главной цепью, который ослабляет стерическое взаимодействие (см. А):



Вследствие этого, по Пино<sup>47</sup>, происходит образование вторичной структуры цепи. Однако, если элиминировать действие эфирного кислорода, связав группы в комплекс с  $Al(n-C_4H_9)_3$ , то у такого полимера резко повышается  $[M]_D$ , температурный коэффициент получает обратный знак и значительную величину (до  $-0,37$ ), близкую к значениям, найденным у поли- $\alpha$ -олефинов (например,  $0,28$  для поли-[S]-5-метилгептена). Кроме того, появляется четко выраженная зависимость  $[M]_D$  от стереорегулярности структуры. Все это позволило предположить, что в таком «скомплексованном» полимере получает преобладание одна из спиральных структур, в результате ограничения свободного вращения по  $C-O-C$ -связям в комплексе (см. Б).

По катализитическому синтезу оптически активных полиолефинов общей формулы:



накоплен большой экспериментальный материал<sup>40, 59</sup>. Обычно исходили из оптически активных мономеров и применяли комплексные катализаторы

## Оптическое вращение растворов поли- $\alpha$ -олефинов

	$[\alpha]_D$ мономера	Полимеры					
		$a_D$ , град.	$[\alpha]_D$ , град.	$[M]_D^{20}$ , град.	$\frac{\Delta [\alpha]}{\Delta t}$ , град/с	$\frac{\Delta [M]}{\Delta t}$ , с	$[\eta]$
Поли-(S)-3-метилпентен	(S) + 34,2		35,5	104 163	-0,10	-0,23 -0,36	0,08 0,8
(S)-2,3-диметилпентан			-14,4	-11,4			
Поли-(S)-4-метилгексен	(S) - 2,5		28,6	+153 +288 +21,3 +9,9	0,66	-0,42 -0,68	1,3 5,15
Поли-(S)-5-метилгептен	(S) + 9,8	0,95	56,5	68,1	-0,25	-0,34	5,80
То же, расплав		0,96			-0,30		
То же, кристалл.		1,02	59,6		-0,01		
(S)-2,5-диметилгептан				11,7			
(S)-3-метилгептан				11,4			
Поли-(S)-6-метилоктен				+20,4	-	-0,09	3,78

торы:  $\text{Al}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ — $\text{TiCl}_3$ . Полимеры фракционировали и исследовали связь между оптическим вращением и стереорегулярностью.

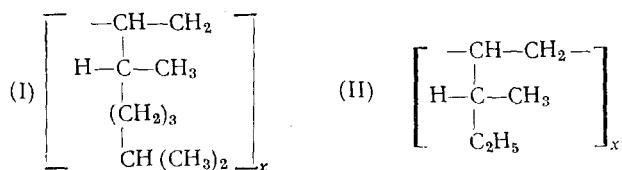
В табл. 4 приведены данные по оптическому вращению полученных поли- $\alpha$ -олефинов, мономеров и соответствующих модельных соединений. Как видно, иногда (например, для поли-(*S*)-3-метилпентена) низкомолекулярная модель его с той же абсолютной конфигурацией асимметрического атома в боковой цепи имеет  $[\alpha]$  не только ниже по величине, но даже имеет обратный знак. При полимеризации знак вращения полимеров совпадает со знаком вращения мономера и обращения конфигурации не происходит. Только в случае поли-(*S*)-4-метилгексена наблюдается обращение конфигурации, как раз когда имеется оптимум асимметризации полимерной цепи ( $[M]_D = +286^\circ$ ).

Сравнение  $[M]_D$  для модельных соединений (соответствующие парaffиновые углеводороды), приведенных в табл. 4 с  $[M]_D$  для низкомолекулярных атактических фракций поли- $\alpha$ -олефинов, показывает, что их вращение одного порядка, тогда как у изотактических фракций  $[M]_D$  на порядок выше, температурный коэффициент молекулярного вращения для последних также значительно выше (0,2—0,7), чем для фракций с более низкой стереорегулярностью.

На получение оптически активных поли- $\alpha$ -олефинов из соответствующих мономерных (*S*)-(+)-3-метилпентена, (*S*)-(-)-4-метилгексена, (+)-3-фенилпентена, (+)-5-метилгептена или их антиподов под действием катализатора  $\text{TiCl}_4$ — $\text{Al}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  фирмой Монтекатини получен патент <sup>48—50</sup>.

Пино и сотр.<sup>44</sup> полагают, что большое оптическое вращение у поли- $\alpha$ -олефинов есть следствие алгебраического суммирования относительно слабых влияний асимметрических атомов в боковых группах и значительно большего влияния спиральной структуры участков главной цепи, имеющих одинаковое вращение и существующих в растворах.

Эта точка зрения как будто бы подтверждается сильной зависимостью вращения от стереорегулярности полимеров. Наличие в полимере атактических участков цепи должно сильно снижать долю спиралей одного знака, а следовательно и  $[\alpha]_D$ . В этом случае существенное значение приобретает строение боковой группы. Даже при  $\alpha$ -положении асимметрического атома углерода относительно главной цепи, как, например, в случае поли-*R*-(*S*)-3,7-диметилоктена (I) наблюдается снижение  $[M]_D$  сравнительно с величиной  $[M]$  для поли-3-метилпентена (II) <sup>51</sup>:



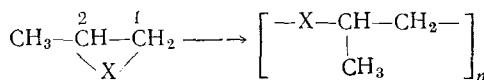
Фракционировка фракции поли-3,7-диметилоктена с  $[\eta] 6,52$  и  $[M] = 144^\circ$  при разных температурах ( $34$ — $80^\circ$ ) повышала вращение лишь до  $[M]_D = 154$  ( $[\eta] 6,93$ ).

Сравнивая свойства двух групп поли- $\alpha$ -олефинов, полученных двумя методами: а) путем катализитического асимметрического синтеза и б) исходя из оптически активных мономеров, можно видеть, что в последних имеется сильное возрастание оптического вращения за счет конформационного вклада со стороны главной цепи, тогда как полимеры, полученные в результате асимметрического синтеза, оптически деятельны за счет конфигураций асимметрических атомов в главной цепи.

### V. СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА И ИМИНОВ

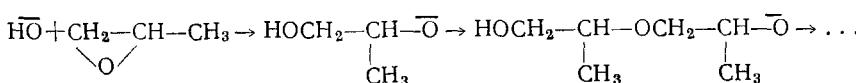
Ряд вопросов тонкого механизма полимеризации может быть решен при исследовании реакций оптических изомеров вместо применявшихся обычно рацематов. Особый интерес представляют вопросы, связанные с выяснением роли гетерогенного катализатора в стереоселективном или стереоэлективном процессе, выяснения влияния асимметризующих стадий полимеризации на свойства образующегося полимера, выяснения природы активных центров стереоспецифического катализатора путем сравнения скоростей полимеризации оптических изомеров и рацемата. Удачным объектом в этом отношении явилась окись пропилена — простейший мономер, способный существовать в оптически активном состоянии.

Общая схема полимеризации предполагает разрыв эпоксидного кольца ( $X=O$ ) по связи  $C_1-O$  или  $C_2-O$ :



Если разрыв связей равновероятен как, например, при полимеризации *D*-(+)-2,3-эпоксибутана, то при действии, например, катализической системы  $\text{Al}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$  в гептане образуется неактивный полимер с мезо-диизотактической структурой, идентичный по свойствам с полимером из рацемического мономера<sup>60</sup>. Однако при действии оптически активного катализатора, полученного из  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ , ацетилацетона и *l*-ментола на *цис*-2,3-эпоксибутилен образуется диизотактический полимер с  $[\alpha]_D^{25}+1,1^\circ\pm0,3^\circ$ . При реакции происходит инверсия конфигурации мономера<sup>61</sup>. При рассмотрении работ по полимеризации окиси пропилена следует указать на ошибочно принятое до сих пор отнесение (+)-окиси пропилена к *L*-ряду<sup>62, 63</sup>. Правильнее (+)- и (−)-окись пропилена связывать соответственно с *D*- и *L*-рядами<sup>64, 67</sup>. Вероятно, в этом случае целесообразно было бы использовать систему номенклатуры Терентьева с сотр.<sup>68</sup>

Полимеризацию оптического изомера окиси пропилена впервые пытались осуществить Левин и Уолти<sup>64</sup>: при действии раствора KOH образуются циклический тример с  $[\alpha]_D^{20}-43,0$  и тетramer с  $[\alpha]_D^{20}-49,19$ . При действии порошкообразного едкого кали при  $25^\circ$  Прайс и Осган<sup>69</sup> (1956 г.) из *D*-изомера с  $[\alpha]+14,75^\circ$  получили кристаллический полимер ( $\eta_{ud}/c=0,13$ ;  $[\alpha]_D^{25}+25\pm5^\circ$  хл., т. пл.  $56^\circ$ ), тогда как из рацемического мономера получался вязкий полимер близкого, однако, молекулярного веса (3–5 тыс.), что указывало на цепной механизм реакции



При применении катализатора Пруитта — Баггетта<sup>70</sup> ( $\text{FeCl}_3$  + окись пропилена) из (−)-окиси пропилена образуется также кристаллический полимер (т. пл.  $72^\circ$ ) с той же величиной  $[\alpha]_D$ , что и при применении KOH, но наряду с этим всегда возникает (как из *l*-изомера, так и из рацемата) аморфная фракция. Вода служит сокатализатором и в ее присутствии

вии доля кристаллической фракции возрастает. Это интересное наблюдение послужило в дальнейшем для создания новых асимметрических катализитических систем<sup>66</sup>. По Прайсу, образование полностью кристаллического полимера из *l*-мономера на KOH и частично кристаллического на FeCl<sub>3</sub>-катализаторе, указывает на сохранение конфигурации в первом и частичную рацемизацию во втором случае.

Для катализа на FeCl<sub>3</sub>-катализитической системе было найдено, что скорость полимеризации не зависит от концентрации мономера, пропорциональна концентрации катализатора, а степень деполимеризации обратно пропорциональна концентрации катализатора и возрастает с ростом степени превращения. Это указывает, что полимеризация является гетерогенной<sup>69</sup>, кристаллический полимер образуется на поверхности катализатора, а аморфная фракция образуется в растворе в присутствии растворенного катализатора.

Эта схема должна предполагать асимметрическую адсорбцию субстрата, что и было позднее доказано.

По Прайсу, механизм реакции заключается в «координационном росте цепи» в результате координирования в переходном состоянии в пятичленное кольцо. Влияние воды на кристаллическость полимера обусловлено ее взаимодействием с катализатором и созданием больших стерических ограничений реакции. Присоединение первой молекулы мономера происходит при сохранении конфигурации асимметрического атома. Следующая молекула образует координационную связь с атомом железа, причем эту связь преимущественно образуют молекулы с той же конфигурацией. (Рассмотрение различных схем реакции дано в<sup>71</sup>). Обзор других точек зрения на механизм этой реакции дан в<sup>72</sup>.

Возможно применение для осуществления реакции и катализаторов Циглера — Натта: при этом образуется полимер с той же температурой плавления, как и у полимера Прайса, что указывает на содержание в рацемическом полимере цепей мономера с одной конфигурацией<sup>71,73</sup>.

Рацемический изотактический полипропиленоксид, хотя и в небольшой степени, может быть разделен на оптически активные фракции путем хроматографирования на сахарозе и на комплексе из диэтилцинка с *l*-ментолом или борнеолом (см.<sup>74</sup>).

На основании многочисленных экспериментальных данных принимается, что стереоспецифической полимеризации способствует наличие ориентирующего влияния поверхности гетерогенного (или микрогетерогенного) катализатора, хотя в последнее время появились данные о получении изотактических и синдиотактических полимеров в условиях гомогенной полимеризации не только методами ионной, но и радикальной полимеризации<sup>75—77</sup>. В то же время известно, что растворимые катализитические системы менее активны, и полученные полимеры обладают меньшей степенью стереорегулярности<sup>71</sup>. Это подтверждается данными Прайса и др. применительно к полимеризации окиси пропилена. То, что такие микрогетерогенные системы могут быть визуально гомогенными<sup>72</sup> не доказывает еще отсутствия гетерогенных образований<sup>78</sup>. Кроме того, гетерогенность системы может возникать *in situ*<sup>71</sup> в результате восстановления солей металлов, входящих в катализитический комплекс. Существование активных чисто гетерогенных катализаторов полимеризации окиси пропилена также подтверждают эту точку зрения.

Крылов и Лившиц<sup>11—13</sup> показали возможность применения окиси оксалата и тарtrата магния и ряда других гетерогенных катализаторов для полимеризации окиси пропилена, причем, оказалось, что оксалаты

Ве, Са, Mg сравнимы по активности с наиболее эффективными катализаторами Прайса.

На примере гетерогенной полимеризации оптических изомеров окиси пропилена был исследован ряд важных вопросов стереоспецифического катализа. При полимеризации на гетерогенном катализаторе возможны три случая стереохимических корреляций: 1) активные центры катализатора стереохимически неразличимы для адсорбции (+)- и (−)-изомером мономера. Тогда вероятность роста и скорость полимеризации (+)-изомера вдвое больше, чем скорость реакции рацемата; 2) катализатор содержит равные количества энантиоморфных центров. Скорости полимеризации изомера и рацемата будут равны, так как при замене рацемата на (+)-изомер — уменьшается вдвое число доступных центров, но вдвое увеличивается и вероятность роста *ddd*-цепей; 3) катализатор содержит центры одного знака: скорость одного изомера будет превышать скорость полимеризации другого изомера и рацемата. Лившиц, Крылов и Клабуновский<sup>2, 79, 80</sup>, исследовав кинетику полимеризации (+)-, (−)- и (±)-окиси пропилена на гетерогенном катализаторе — оксалате магния, нашли, что вероятность роста цепи из оптического изомера ((+)- или (−)-окиси пропилена) в два раза больше, чем из рацемата (отношение констант скоростей первого порядка  $\approx 2$ ).

ТАБЛИЦА 5

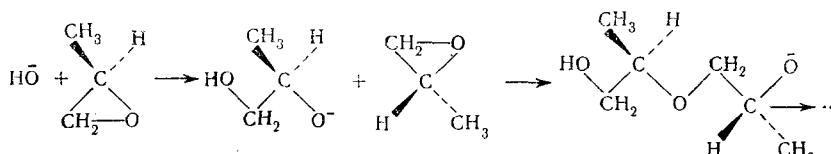
Полимеризация *D*-(+)- и *L*-(−)-окиси пропилена на оксалате магния и свойства полученных полимеров

[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> мономера, град.	Темп. опыта, °С	Вес $MgC_2O_4$ , г	Время реакции, часы	Степень превр., %	Полимер		Отношение коэффициентов скоростей
					[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (бенз.), град.	[ $\eta$ ]	
+9,50	83,9	0,45	33,5	74,2	−24,2	0,12	—
9,50	89,4	0,208	11,5	59,8	−23,1	0,12	1,9
9,50	93,4	0,207	14,0	54,5	−31,9	0,06	2,2
−6,95	89,4	0,242	13,5	41,1	+12,8	0,18	2,1

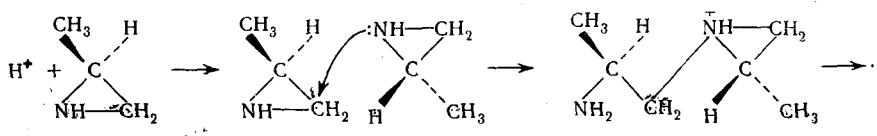
Полученные результаты (табл. 5) указывают, что реализуется первый случай: т. е. на катализаторе активные центры неразличимы в отношении (+)- или (−)-изомера, а число доступных центров для антипода и рацемата одинаково.

В данном разделе следует рассмотреть также полимеризацию иминов — азотных аналогов окиси пропилена. Исходные изомеры пропиленимина с [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>—12,8° и +12,4° полимеризовались под действием ряда катализаторов (в том числе и  $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ ) с образованием твердых полимеров соответственно с [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>+190,27 и −101,46° и т. п. 83 и 73°. При полимеризации, как и в случае окиси пропилена происходит инверсия знака вращения. Для рацемата в тех же условиях получен полимер с т. п. 17°, хотя молекулярный вес их был близок<sup>81</sup>.

Вероятно, при полимеризации окисей и иминов происходит последовательность *S*<sub>N</sub>2 реакций, в которых сначала гидроксильный, а затем аллоксильный ионы функционируют как нуклеофильные реагенты (см.<sup>82</sup>):



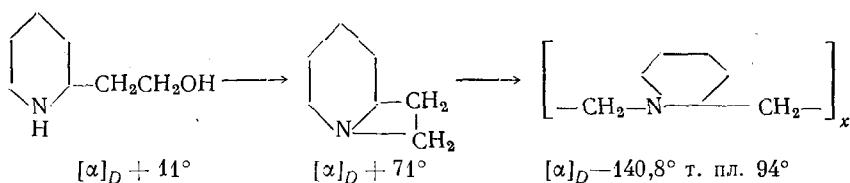
В случае полимеризации пропиленимина также следует принять инициированный протоном  $S_N 2$ -механизм:



Аналогичным путем, исходя из изобутилэтиленимина с  $[\alpha] = -24,6^\circ$  ( $-15,4^\circ$ <sup>83</sup>), получен полимер с т. пл.  $56^\circ$  и  $[\alpha]_D^{20} + 66,7^\circ$  или  $68^\circ$  (бенз)<sup>84</sup>.

Полимер был с успехом применен в качестве катализатора асимметрического циангидринового синтеза<sup>84</sup>.

Не меньший интерес, с точки зрения использования полимеров в качестве моделей ферментативных асимметрических систем, по-видимому, представит поликонидин, который получили Той и Прайс<sup>85</sup>. Если полимеризацию проводить под действием  $BF_3$ , то катализатор входит в полимерную цепь: образовавшийся поликонидин имел  $[\alpha]_D + 12,7^\circ$ . При действии эфирата  $BF_3$  при комнатной температуре образуется кристаллический полимер, знак вращения которого противоположен знаку вращения мономера:



Аналогичным путем получен и (+)-поликонидин. Рацемический полимер, полученный растворением равных количеств (+)- и (−)-поликонидина, имел ту же температуру плавления, что и оптические изомеры.

## VI. СТЕРЕОЭЛЕКТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *DL*-ОКИСИ ПРОПИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИССИММЕТРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

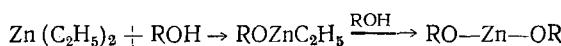
Прайс и Огден<sup>69</sup> наблюдали, что при длительном контакте рацемической окиси пропилена с катализатором Пруитта — Баггетта, приготовленном с применением (−)-окиси пропилена, образуется полимер, содержащий кристаллическую фракцию. Этот факт показал, что в определенных условиях при действии такого диссимметрического катализатора можно ожидать стереоэлективного процесса, т. е. избирательного вовлечения в процесс полимеризации преимущественно одного из оптических антиподов рацемата. Эта мысль была проверена в работе Нан Ши и Прайса<sup>86</sup>. Были исследованы различные катализитические системы для полимеризации (+)-окиси пропилена:  $Al(OCH_3)_3$ ;  $ZnCl_2$ ;  $Zn(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot C_3H_6O$ . При применении всех катализаторов кристаллический полимер имел близкие величины вращения около  $[\alpha]_D - 25^\circ$ , а температура плавления для  $Zn(C_2H_5)_2$  гораздо ниже, чем на остальных катализаторах, что указывало на низкую тактичность полимера. Однако полимер из *DL*-мономера был еще менее стереорегулярен. Попытка осуществления этим путем стереоэлективного процесса была неудачна.

Приготовление катализаторов заключалось в создании комплекса путем внесения некоторого количества *D*-окиси пропилена на  $\text{FeCl}_3$ , а затем вносились основная масса *DL*-мономера. Оптически неактивные продукты получены и при использовании других диссимметрических катализитических систем: (—)-окись пропилена +  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; (—)-пропиленгликолят алюминия +  $\text{ZnCl}_2$ ; (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} + (—)\text{-1-метоксипропанол-2}$ .

Исследованные системы дают менее растворимые и, следовательно, более стереорегулярные полимеры из *L*-окиси пропилена, чем из *DL*-мономера. Асимметризация катализатора путем введения «затравки» из *L*-полимера не придавала стереоэлективных свойств катализатору.

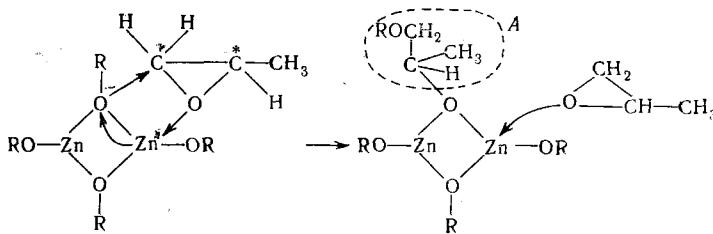
Оптическая активность в полипропиленоксиде, полученном на оптически активном катализаторе Пруитта — Баггетта, сохранялась лишь в первые часы полимеризации при  $80^\circ$  и, как показал расчет, целиком могла быть отнесена за счет включения активной окиси пропилена из катализатора.

Эффективную стереоэлективную полимеризацию *DL*-окиси пропилена удалось осуществить, применив катализатор на основе  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Известно, что полимеризация с этим катализатором протекает эффективно в присутствии воды или спиртов. При этом образуются димерные или тримерные алкоголяты цинка, наличие которых было доказано спектроскопически<sup>87</sup>:



Если в систему вместо воды ввести оптически активный спирт, то от такого диссимметрического катализатора можно ожидать стереоспецифического действия и образования оптически активного полимера.

Катализитические свойства комплекса обусловлены наличием свободных центров координации, причем основное значение приобретает атом цинка. Для димера реакция представлена на схеме:

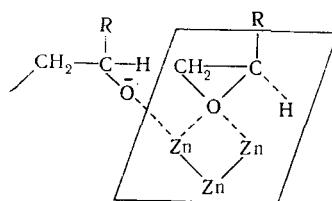


Поскольку в опытах радикал  $\text{R}^\bullet$  — был оптически активной группой (+)-борнила, то вхождение в сферу реакции каждой молекулы мономера стерически контролируется не только предшествующим звеном включенного в цепь (обозначенного на схеме как *A*), но и под влиянием асимметрических центров борниловой группы катализатора.

Полимеризацию окисей Фурукава<sup>88</sup> рассматривает с точки зрения многоцентрового координационного механизма, в соответствии с которым существуют два центра координации и молекула окиси пропилена связана через кислород с двумя атомами цинка. Одна из связей обычна ионная: в ней участвует противоион.

Присоединение в этой координационно-анионной полимеризации происходит по  $\alpha$ -углеродному атому мономера, который содержит ключевой атом. Стереорегулирование осуществляется путем взаимодействия

группы R в мономере с лигандом катализатора или с группой R в полимерной цепи. Мономер, координирующий с двумя центрами катализатора сохраняет определенное положение в пространстве по отношению к концу полимерной цепи и к катализатору. Присоединение следующего мономера происходит в той же конфигурации, с образованием изотактической структуры. Целесообразность такого подхода следовала из сообщения Прайса (1959) и опытов Фурукавы (1962)<sup>89</sup> и была подтверждена в ряде работ Цуруты и др.<sup>90,91</sup> Асимметрическая индукция при этом осуществляется путем стереорегулирования реакции алкоксигруппой OR оптически активного спирта, связанной с комплексным катализатором (Инве, Цурута, Фурукава<sup>92</sup>):



Диссимметрический катализатор получался добавлением, например, 0,05M HOR ((+)-борнеол, (—)-ментол) к 0,025M  $Zn(C_2H_5)_2$ . При 80° степень превращения при полимеризации *DL*-окиси пропилена достигает 17—30%.

Образующийся при этом кристаллический полимер обладал оптической активностью. В табл. 6 приведены условия стереоэлективной полимеризации и константы полимеров.

ТАБЛИЦА 6  
Стереоэлективная полимеризация *DL*-окиси пропилена на  $Zn(C_2H_5)_2$  + сокатализатор

Сокатализатор	Среда	% прев- ращ.	Крист. полимер						Аморф. полимер	
			$\eta_{D/C}$	в бензоле		в хлороформе		$\eta_{уд/C}$	$\alpha$ набл., град.	
				$\alpha$ набл., град.	$[\alpha]_D$ , град.	$\alpha$ набл., град.	$[\alpha]_D$ , град.			
(+)-борнеол	толуол	27,6	5,63	—0,07	—5,9	+0,26	+7,4	—	—	
то же	гексан	25,0	3,30	—0,06	—4,6	+0,19	+6,1	1,48	±0,01	
то же	бензол	30,0	3,65	—0,06	—3,7	+0,04	+2,5	1,70	±0,01	
(—)-ментол	то же	17,3	0,59	—0,02	—3,6	+0,07	+2,2	—	—	

Обращают на себя внимание очень малые величины вращения, лежащие, например, при применении сокатализатора (—)-ментола, на грани ошибок измерения (—0,02°). В хлороформе, однако, величина вращения повышается и изменяет знак, что подтверждает наличие оптически активного полимера. Аморфная фракция полимера не обладала оптической активностью. Молекулярный вес полимеров был достаточно велик, чтобы исключить влияние концевых групп на общее вращение, а знак вращения был противоположен знаку вращения борнилового или ментилового эфира, что подтверждало практически полное отсутствие влияния фрагментов оптически активного спирта на вращение полимера, хотя вхождение концевых групп из катализатора в полимер было за-

тем доказано. Оно подтвердилось также и при применении катализатора: 9, 10-ди-(оксиметил)-антрацен — дигидроантрацен. Полученный полимер содержал алcoxигруппы, которые были идентифицированы по УФ флюоресценции.

Наблюдалась инверсия оптического вращения полипропиленоксида с отрицательного в бензоле на положительное — в хлороформе — характерный факт, который отмечал и Прайс в случае  $(-)$ -полимера. Кривые дисперсии вращения, снятые в этих растворителях, совершенно симметричны. Можно думать, что такая чувствительность оптического вращения к природе растворителя обусловлена вкладом молекулярных асимметрических структур полимера в общее вращение<sup>92</sup>.

Помимо растворителя на величину и знак вращения большое влияние оказывает концентрация полимера в хлороформе. Это, возможно, объясняется образованием водородных связей между атомом кислорода в полимере и хлороформе<sup>13</sup>. Точка инверсии при этом лежит около 2,2 г/100 г раствора: с увеличением концентрации полимера в хлороформе отрицательное вращение растет.

Как и следовало ожидать, выделенная после полимеризации непреагировавшая окись пропилена приобретает оптическую активность. Так, при применении системы диэтилцинк  $(+)$ -борнеол, остающийся мономер имел  $[\alpha]_D^{20} - 0.98 \pm 0.05^\circ$  — и, следовательно, с большей скоростью в рацемате реагировал  $(+)$ -изомер, обогащая мономер  $(-)$ -изомером<sup>93</sup>.

Если  $k_i$  и  $k_p$  — константы скорости инициирования и роста цепи, то при равнотенности центров катализатора  $k_{ii} = k_{id}$  образуется смесь *d*- и *l*-полимерных цепей в равных соотношениях. На диссимметрическом катализаторе, содержащем, например,  $(+)$ -борнеол,  $k_{id} > k_{ii}$  и полимер содержит звеньев *D*-формы больше, чем звеньев *L*-формы. Таким образом, в полимеризацию из рацемата вовлекается в большей степени *D*- $(+)$ -изомер.

Анализ материального баланса по оптическому вращению полимера и активированного мономера позволил заключить, что в аморфной фракции полимера нельзя пренебречь влиянием на вращение борнильной группы, вошедшей в качестве концевой группы в полимер, поскольку молекулярный вес этой фракции шевелик. В то же время, для кристаллического полимера этим влиянием ввиду большого молекулярного веса можно было пренебречь.

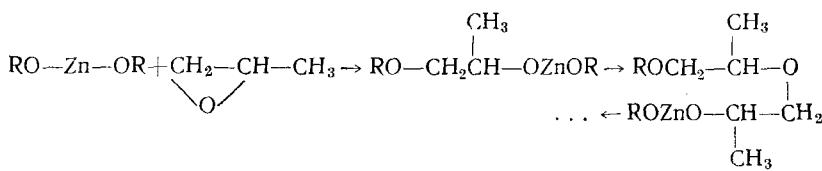
Расчет проводится по формуле<sup>62,94</sup>:

$$A[\alpha]_M = K P_x[\alpha_x]$$

$$K = \frac{[\alpha_{ML}]}{[\alpha_{pL}]} \cdot \left( 1 + \frac{P_S[\alpha_S] + P_A[\alpha_A]}{P_x[\alpha_x]} \right)$$

где  $[\alpha_{ML}]$ ,  $[\alpha_{pL}]$  — удельное вращение чистого *L*-мономера и полимера,  $A$  — отношение возвращенного к исходному мономеру,  $P_x$ ,  $P_S$ ,  $P_A$ ;  $[\alpha_x]$ ,  $[\alpha_S]$ ,  $[\alpha_A]$  — выхода в % и удельные вращения кристаллической, полукристаллической и аморфной фракций полимера;  $[\alpha_M]$  — удельное вращение возвращенного мономера. Расчет, произведенный на основании экспериментальных данных<sup>62,94</sup>, показал, что график в координатах  $P_x[\alpha_x] — M[\alpha_M]$  дает прямую, указывающую на постоянство  $K$  в уравнении и, следовательно, оптическая активность полимера появляется в результате полимеризации  $(+)$ -изомера в рацемате. То, что  $(+)$ -борнильная группа может входить в процесс полимеризации в низкомолекулярную фракцию следует из механизма реакции ини-

цирования:



Эта схема подтверждена с применением метанола меченного  $\text{C}^{14}$ , который был введен в состав катализитической системы.

Радиоактивность была найдена в основном в низкомолекулярной фракции ( $\bar{M}_n 6100$ ) и в небольшой степени в высокомолекулярной фракции ( $\bar{M}_n 50\ 000$ ). Следовательно, спиртовой радикал в основном переходит в аморфную фракцию полимера. Его оптическая активность обусловлена вхождением борнильной группы, вращение в хлороформе которой положительно, как и у борнилалкиловых эфиров.

Экспериментальные данные<sup>90</sup>, полученные с катализитической системой  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ —(+)-борнеол, показывают, что оптическая активация мономера растет со временем до 70 часов, а затем падает, так же как для кристаллической фракции. Оптическая активность полимера, однако, несколько возрастает со временем полимеризации, а величина  $[\eta]$  не обнаруживает определенного хода, хотя и испытывает симбатное изменение с удельным вращением полимера.

Лившиц и Крылов<sup>11-33</sup> пытались, следуя Прайсу, инициировать стереоэлективную полимеризацию *DL*-окиси пропилена путем модифицирования оксалата магния (—)-изомером окиси пропилена или (—)-полимером.

Влияние на скорость полимеризации добавок полимеров уже рассматривалось выше; это наблюдается и при полимеризации бензофурана<sup>32, 95</sup>, однако, очевидно, эффекта можно ожидать в том случае, когда при полимеризации образуются достаточно высокомолекулярные стереорегулярные структуры. В этом случае, действительно происходит усиление стереоспецифичности действия катализитической системы при внесении оптически активного полимера в ходе полимеризации.

В исследованном случае<sup>11-13</sup>, добавка полимера к катализатору не вызывала асимметрической полимеризации, но все же способствовала образованию кристаллической стереорегулярной структуры оптически неактивного полимера.

Модифицированные *D*-винной кислотой окись магния и окись железа полимеризовали *DL*-окись пропилена с выходом 18% с образованием кристаллической фракции полимера с небольшой оптической активностью:  $[\alpha]_D^{20} +1,4 \pm 0,3^\circ$  и  $[\eta] 0,57$ . Оксалат магния был модифицирован *D*- и *L*-окисью пропилена и использован в полимеризации рацемического эпихлоргидрина. Это не привело к стереоэлективному процессу: полимеризация каждого мономера протекала кинетически независимо. Эффективным катализатором оказался лишь тартрат магния (табл. 7).

На первых стадиях реакции полимер получается оптически чистым, а затем его оптическая чистота падает. Аналогичное явление наблюдалось и при полимеризации бензофурана<sup>96</sup>, что может быть отнесено за счет стадии асимметрического инициирования, а не асимметрического роста. Попытки осуществить стереоэлективную полимеризацию *DL*-окиси пропилена на тартрате железа и глутамате магния были неудачны.

Тартрат магния оказался эффективным диссимметрическим катализатором, способным осуществлять не только полимеризацию оптических изомеров, но и стереоэлективную полимеризацию рацемата с образованием полимеров высокой степени оптической чистоты (см. табл. 7). (За оптически чистый полимер принят образец, полученный Прайсом<sup>86</sup> с  $[\alpha]_D = -28,6^\circ$ .) В ряду катализаторов: окись магния — оксалат магния — тартрат магния удельная катализическая активность убывает (30 : 20 : 1), что связано с увеличивающейся степенью экранирования органическим анионом иона магния, рассматриваемого как активный центр<sup>11</sup>. Принимается координационный механизм реакции путем хемосорбции молекулы мономера и создание связи кислорода цикла с координационно ненасыщенным ионом металла, находящимся на поверхности катализатора. Вследствие стерических препятствий, координация и рост возможны лишь при наличии анионных вакансий. В случае оксалата эти ваканции симметричной природы, а для D-тартрата — диссимметричной, что и обусловливает стереоэлективный характер полимеризации, — окиси пропилена. Значение анионных вакансий подчеркивается и при рассмотрении механизма действия катализаторов Циглера — Натта<sup>9, 97</sup>. Эта точка зрения существенно отличается от прежних представлений<sup>98</sup>, по которым стереоспецифичность гетерогенных катализаторов полимеризации связана с регулярной кристаллической решеткой, а дефекты решетки могут лишь отрицательно сказываться на стереоспецифичности катализатора.

Получение воспроизводимых результатов по стереоэлективной полимеризации DL-окиси пропилена на каталитической системе диэтилцинк — борнеол позволило японским авторам перейти к детальному изучению механизма стереоспецифического катализа и выяснению роли асимметрической адсорбции.

Цурута и сотр.<sup>63</sup> исследовали «сополимеризацию» D- и L-изомеров, применяя стереоэлективную каталитическую систему и для сравнения KOH — как неспецифический катализатор. Как KOH, так и  $Zn(C_2H_5)_2$  —  $CH_3OH$  — не обладают стереоселективностью и при полимеризации (+)-окиси пропилена исходный и возвращенный мономер обладают одинаковым удельным вращением. График  $[\alpha]_D$  нефракционированного полимера против  $[\alpha]_D$  исходного мономера дает прямую для обоих катализаторов и если при реакции происходит рацемизация, то в равной степени на KOH и  $Zn(C_2H_5)_2$  —  $CH_3OH$ .

При применении катализатора  $FeCl_3 \cdot C_2H_6O$  из мономера с  $[\alpha]_D = +15^\circ$  образуется полимер с  $[\alpha]_D^{20} + 17^\circ$  (хлф), т. е. с более высокой степенью рацемизации, чем в исследованном случае<sup>63</sup>. Если полимер фракционировать, то более кристаллическая фракция имеет большую величину удельного вращения, чем аморфная фракция и, следовательно, больше D-изомера входит в кристаллический полимер, по сравнению с соотношением D/L в исходном мономере.

Это объясняется тем, что<sup>63</sup> при соотношении в мономере  $D/L > 1$ , скорость образования связи D-молекулы с активным центром  $D^*$  будет больше, чем скорость образования связи L-молекулы с этим центром и

ТАБЛИЦА 7  
Стереоэлективная полимеризация DL-окиси пропилена на тартрате магния<sup>11—13</sup>

Тартрат магния, г	<i>dl</i> -окись пропилена, г	Степень превращения, %	Полимер	
			$[\alpha]_D$ , град.	$[\eta]$
0,223	4,352	10,3	-9,2	0,03
0,153	4,472	4,32	-15,6	0,24
0,690	8,368	1,67	-27,4	0,11
0,816	6,764	2,08	16,1	0,53

поэтому  $k_{DD^*} > k_{LD^*}$ , несмотря на равенство числа  $D^*$ - и  $L^*$ -центров на неспецифическом катализаторе (KOH,  $Zn(C_2H_5)_2$ — $CH_3OH$ ). В результате этого в полимере соотношение  $D/L$  увеличится сравнительно с соотношением в мономере. Следовательно, на нестереоспецифическом катализаторе  $k_{DD^*}k_{LD^*} = k_{LL^*}k_{DL^*}$ , тогда как на специфическом катализаторе это равенство нарушается и распределение  $D^*$ - и  $L^*$ -центров будет несимметричным.

Помимо спиртов в качестве оптически активных модификаторов — сокатализаторов для осуществления «асимметрически избирательной полимеризации»<sup>66</sup> могут быть использованы эфиры и амины<sup>99</sup>.

Стереоэлектронной способностью обладает и катализатор, представляющий собой реакционную смесь частичного гидролиза катализатора  $FeCl_3$ — $C_3H_6O$ , проведенного в присутствии *d*-борнилэтилового эфира (*d*-БЭЭ). Эта система оказалась высокоэффективной и вызвала оптическую активацию непрореагировавшей окиси пропилена с образованием кристаллического полимера, который неожиданно для авторов, оказался оптически неактивным. Это явление настолько интересно, что стоит на нем остановиться подробнее.

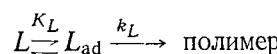
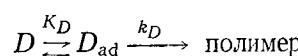
Катализатор готовили по Pruitt-Баггетту и Прайсу<sup>69</sup>, затем к нему добавляли *d*-БЭЭ и воду. Оптимальные соотношения  $Fe : H_2O : BEE$  оказались равными 1:1,5:0,5 (возвращенный мономер в этом случае имел  $[\alpha]^{13} + 1,94^\circ$ , а кристаллические и аморфные фракции полимера были оптически неактивны. Со временем величина вращения мономера возрастала: от  $+0,22^\circ$  (1,4%) до  $1,19^\circ$  (7,9% активации).

Таким образом, (—)-изомер полимеризуется с большей скоростью, тогда как число звеньев с *d*- и *l*-конфигурацией в полимере оказывается равным и он не обладает оптической активностью.

Чрезвычайно важное сделанное Фурукавой и сотр.<sup>66</sup> наблюдение об асимметрической адсорбции на исследованной катализитической системе. Если к системе добавляли при  $-20^\circ$  *D,L*-окись пропилена, отгоняли избыток в вакууме, а адсорбированное количество вытесняли добавлением триэтиламина, то полученные фракции окиси пропилена имели разные знаки оптического вращения  $[\alpha]_D' + 0,084^\circ$  и  $[\alpha]_D'' - 0,42^\circ$ .

Концентрация (—)-изомера на поверхности комплекса, как видно из вышеизложенного, больше чем (+)-изомера, а знак вращения соответствует тому антиподу, который с большей скоростью полимеризуется данной катализитической системой. Таким образом, асимметрическая адсорбция — один из главных факторов, определяющих реакции *d*- и *l*-изомеров. Кинетическая обработка результатов показала, что соотношение скоростей полимеризации близко к отношению изомеров, адсорбирующихся на катализаторе.

Реакция протекает по координационно-анионному механизму, по которому мономер сначала координируется на активном центре (активируется путем адсорбции), а затем происходит раскрытие эпоксидного кольца. Это может быть изображено схемой:



где  $K_D$  и  $K_L$  — константы адсорбционного равновесия, а  $k_D$ ,  $k_L$  — константы скорости раскрытия кольца.

Скорость полимеризации пропорциональна концентрации адсорбированного мономера, т. е.

$$\frac{dD}{dL} = \frac{k_D [D_{\text{ad}}]}{k_L [L_{\text{ad}}]} = \frac{k_D K_D [D]}{k_L K_L [L]}$$

или

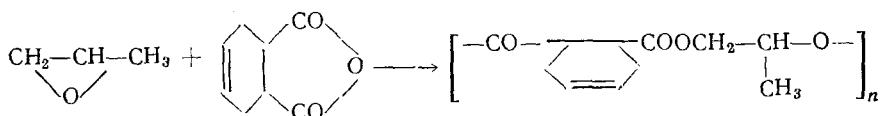
$$\ln \frac{D}{D_0} = \frac{k_D K_D}{k_f K_f} \ln \frac{L}{L_0} = r \ln \frac{L}{L_0}$$

$$r_0 = \frac{k_D K_D}{k_L K_L}$$

где  $D_0$  и  $L_0$  — начальные концентрации изомеров мономера, а  $r$  — показатель селективности процесса. Неравенство скоростей полимеризации  $d$ - и  $l$ -изомеров контролируется главным образом на стадии координации (адсорбции). Показатель селективности процесса существенно зависит от состава катализатора. Оптимальные соотношения  $\text{Fe} : \text{H}_2\text{O} : d\text{-БЭЭ}$  равны  $1 : 1.5 : 0.5$ , при которых  $r = 1.71$ . Селективность катализатора  $r$  растет с увеличением содержания воды и падает с ростом содержания  $\text{FeCl}_3$  и  $d$ -БЭЭ. Второе интересное наблюдение Фурукавы и сотр.<sup>66</sup> — это отсутствие оптической активности в полимере. Поскольку могут быть два вида адсорбции: 1) селективная при наличии на поверхности катализатора неравного количества  $D$ - и  $L$ -центров и 2) неселективная, когда вся поверхность катализатора в равной степени доступна  $D$ - и  $L$ -молекулам адсорбата, то возможны 4 состояния в зависимости от равного или неравного (неравновесного) количества адсорбированных  $D$ - и  $L$ -молекул. Кроме того, на стадии раскрытия кольца имеются 4 возможности: 1) сохранение, 2) обращение конфигурации, 3) рацемизация и стереоспецифический рост цепи и 4) рацемизация и нестереоспецифический рост цепи. («Рацемизация» здесь означает не превращение изомера мономера в рацемический мономер, а образование из  $d$ - или  $l$ -мономеров равных количеств  $d$ - и  $l$ -звеньев цепи). При этом по пути 3) образуются равные количества  $d$ - и  $l$ -полимеров, а по 4) — стереорегулярный полимер, состоящий из равного количества  $d$ - и  $l$ -звеньев.

В системе диэтилцинк—(+)-борнеол и диэтилцинк—вода—(+)-БЭЭ протекают процессы селективной неравновесной координации с сохранением конфигурации (образование оптически активных мономера и полимера с регулярной структурой) и рацемизации с нестереоспецифическим ростом цепи (образование оптически активного мономера и неактивного и нерегулярного полимера)<sup>109</sup>.

Поскольку окись пропилена легко подвергается асимметрически селективной полимеризации можно ожидать, что успешно будет протекать и асимметрическая ее сополимеризация с другим мономером, обладающим асимметрическим атомом углерода<sup>101</sup>. Так, *DL*-окись пропиленена и 3-фенил- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевый ангидрид сополимеризуются под действием 2% катализатора диэтилцинк — (+)-борнеол в толуоле при 80°. Сополимер (выход 49,9%) имел  $[\alpha]_D^{25} +2,9^\circ$  при времени реакции 108 часов. Вращение полимера, как и вязкость, растут со временем реакции.



Непрореагировавшая окись пропилена и полученный гидролизом полимера пропиленгликоль были оптически неактивны, тогда как неизмененный ангидрид (выделенный в виде монометилового эфира имел от +1,4 до +1,7°). Дикарбоновая кислота, полученная при гидролизе полимера, была также оптически активна (—0,4——0,5°). Наиболее вероятное объяснение этому неожиданному факту может быть дано при предположении, что асимметрические центры катализатора непосредственно активируют ангидрид, который адсорбционно вытесняет окись пропилена с D- и L-центров.

Реакцию стереоэлективной полимеризации Цурута и сотр.<sup>102—105</sup> распространяли на синтез оптически активного полиаланина из ангидрида N-карбокси-DL-аланина (I). И полимеризуется под действием соединений с активным водородом в растворимый в воде полипептид. Недавно были применены металлоорганические соединения для полимеризации L-I в высокополимер<sup>106</sup>. Оказалось, что применение даже одного компонента исследованной катализитической системы, например (+)-борнеола (или (—)-ментола) в качестве катализатора, позволило из DL-I получить высокомолекулярный оптически активный полиаланин, который имел (+) в дихлоруксусной кислоте (ДХУ) и (—) в смеси хлороформ—ДХУ, причем нерастворимая в воде фракция имела большее вращение (+1,3 и —1,0°).

Применение системы триэтилалюминий—(+)-борнеол (в отношении 1:2) дало те же результаты: с 29,5%-ным выходом получена нерастворимая в воде фракция с  $[\alpha]_D +1,2^\circ$  (ДХУ) и  $[\alpha]_D -0,4^\circ$  (хлф.—ДХУ).

## VII. СТЕРЕОЭЛЕКТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ DL- $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ

Стереоэлективная полимеризация была с успехом применена и в области поли- $\alpha$ -олефинов. Здесь возможны два механизма: 1) «отбор» одного из энантиоморфов мономера регулируется асимметрической группой цепи — алкильной группой катализатора или первым мономерным звеном и 2) различие скоростей энантиоморфов обусловлено асимметрией активного центра катализатора, которая возникает в результате соответствующего расположения атомов поверхности или путем включения асимметрических органических групп в активный центр.

Первая гипотеза могла быть проверена сравнением оптической активности полимеров из рацемического 4-метилгексена и пропилена на оптически активном катализаторе. Действительно, применив катализатор  $TiCl_3\cdot[(+)-(S)\text{-2-метилбутил}]_3\text{Al}\cdot O(C_2H_5)_2$  (91% оптической чистоты), Пино и сотр.<sup>52</sup> удалось показать наличие оптической активности в полипропилене и полистироле. Хотя найденные величины вращения полипропилена и полистирола очень малы, они несколько превышают значения, которые приводили Браун и Керн<sup>21</sup>: +0,1—0,003° для изотактического и 0,12° для аморфного полистирола. Нужно отметить, что ранее Мурахами и др.<sup>20</sup> вообще не обнаружили в этих условиях вращения, Фрей и Робинсон<sup>22</sup> для полипропилена также не нашли вращения ни у полимера, ни у фрагментов, полученных в результате пиролиза полимера. Обнаружение некоторой активности в полипропилене и полистироле Пино<sup>52</sup> объясняет большей оптической чистотой 2-метилбутильной группы, входящей в состав примененного им катализатора и более удачным выбором условий полимеризации. В опытах при атмосферном давлении низкомолекулярные фракции полипропилена имели  $\alpha_D +0,025^\circ$  (I1),  $[\alpha]_D +3,9^\circ$ , а при 10 атм:  $\alpha_D +0,05^\circ$  (I1);  $[\alpha]_D +0,90^\circ$ . Для полистирола с катализатором: (R)-2-метилбутиллитий/хром-тристрис-ацетилацетонат для низкомолекулярной фракции найдено:  $\alpha_D +0,105^\circ$  (I2);  $[\alpha]_D = +0,6^\circ$ .

Стереоэлективная полимеризация рацемического 4-метилгексена на катализаторе  $(C_5H_{11})_3Al - TiCl_3$  дала оптически активный полимер, величина  $[\alpha]_D$  которого не зависит от стереорегулярности, а только от соотношения мономера:  $(C_5H_{11})_3Al$  (наилучший результат получен при отношении 1:4) и от молекулярного веса:  $[\alpha] = 1,1^\circ$  при  $[\eta] 0,15$  и убывает до нуля с ростом  $[\eta]$  до 2,05. Наибольшее вращение найдено в аморфной фракции, растворимой в ацетоне:  $\alpha_D + 0,095^\circ$ ,  $[\alpha]_D + 7,1^\circ$ .

Поскольку в рацемате в полимеризацию вступал преимущественно один антипод, можно было ожидать активации непрореагировавшего мономера за счет остающегося избытка антипода. Однако было найдено, что мономер оставался неактивным. Были исследованы и другие диссимметрические катализаторы:  $(R)$ -2-метилбутил  $Li - TiCl_4$ ;  $[(S)$ -2-метилбутил]<sub>2</sub>  $Zn - TiCl_4$ ;  $[(S)$ -4-метилгексил]<sub>3</sub>  $Al - TiCl_4$ . Величины удельного вращения фракции поли-4-метилгексена, растворимой в ацетоне, составили, соответственно,  $+0,7^\circ$ ;  $13,6^\circ$  и  $4,6^\circ$ .

При фракционировке полимера, полученного с применением катализатора  $[(S)$ - $C_5H_{11}$ ]<sub>2</sub> $Zn - TiCl_4$ , была получена аморфная фракция с  $\alpha_D + 1,385^\circ$  ( $11^\circ$ );  $[\alpha]_D + 15,2^\circ$  и высокомолекулярная фракция с  $\alpha_D + 0,030^\circ$ ;  $[\alpha]_D + 1,7^\circ$ . Непрореагировавший мономер имел  $\alpha_{350} + 0,045^\circ$ .

Рассмотрение полученных данных указывает, что оптическая активность в полипропилене и полистироле может возникнуть только за счет вхождения концевых групп из катализатора. При большом отношении катализатор: мономер оптическая активность может появиться не только в аморфных, но и в изотактических фракциях. Поэтому оптическая активность в полимерах зависит не от стереорегулярности, а главным образом от молекулярного веса фракций.

То, что поли-4-метилгексен, полученный в результате стереоэлективной полимеризации из рацемического мономера, имел  $[\alpha]_D$  сравнимую с величинами для полипропилена и полистирола и в 10—100 раз более низкую, чем величина у поли- $(S)$ -4-метилгексена, полученного из оптически активного мономера, а также отсутствие вращения у непрореагировавшего мономера, очевидно, указывают на одинаковые скорости реакции обоих антиподов и на вхождение групп катализатора в качестве алкильных концевых групп в полимерную цепь. Кроме того, при использовании катализатора  $TiCl_4 - Zn(C_5H_{11})_2$ , когда наблюдалось наибольшее вращение полимера, можно предположить, что сами концевые группы действуют также и путем асимметрической индукции, которая должна быть значительной согласно расчету по методу Брюстера<sup>57</sup>. Несмотря на незначительную эффективность, метод стереоэлективной полимеризации поли- $\alpha$ -олефинов запатентован<sup>48-50</sup>.

Полимеризация на катализаторе  $(C_5H_{11})_2Zn - TiCl_4$  рацемических 3,7-диметилоктена и 3-метилпентена идет стереоэлективно и остающийся непрореагировавший мономер обнаруживает заметную оптическую активность<sup>54</sup>. Оптическая активность фракций полимера не убывает с ростом стереорегулярности, как это бывает, когда активность обусловлена концевыми группами, а наоборот, увеличивается.

Знак вращения мономера указывал, что в полимеризацию вовлекается тот антипод  $(S)$ , который имеет ту же абсолютную конфигурацию, что и оптически активная  $(S)$ -2-метилбутильная группа в катализаторе, а остающийся избыток мономера имеет  $(R)$ -конфигурацию (см. табл. 8).

Отношение  $(S)/(R)$  характеризует скорости полимеризации антиподов в рацемате. Фракционировка поли-3,7-диметилоктена дала нерастворимый в дихлорэтане эфире и растворимый в циклогексане полимер с  $[\eta] 0,91$  и  $\alpha_D 0,11^\circ$ . ( $[\alpha]_D + 18,0$ ). Фракционированием поли-3-метилпентена получена наиболее стереорегулярная фракция с  $\alpha_D 0,17^\circ$ ,

ТАБЛИЦА 8

Стереоэлективная полимеризация рацемических 3-метилпентена и 3,7-диметилоктена на катализаторе:  $TiCl_4$  — ди-(+)-2-метилбутилцинк

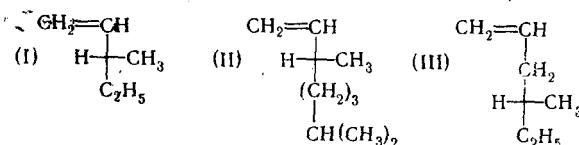
Мономер	Непрореагр. мономер		Полимеризованный мономер			Оптич. чистота полимера, %
	$\alpha_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	(S)	(R)	$\frac{(S)}{(R)}$	
3-Метилпентен	—0,07 (I 2)	—0,75	0,15	0,40	1,5	5,5
3,7-Диметилоктен	—0,20 —0,36	—0,28 —0,52	0,20 0,46	0,16 0,37	1,25 1,24	9,97 1,6

( $[\alpha]_D + 13,4$ ), тогда как низкомолекулярные фракции имели большее вращение:  $+16,9^\circ$ .

Ранее было найдено, что стереоэлективная полимеризация рацемического поли-4-метилгексена дает полимер, фракционирование которого приводит к фракциям с убывающей оптической активностью по мере возрастания стереорегулярности.

Стереоэлективную полимеризацию осуществили Гудмен и сотр.<sup>107</sup> при действии катализатора, полученного действием  $LiAlH_4$  на R (—)-3,7-диметилоктен (образование соединения  $LiAlR_4$ ) в соединении с  $TiCl_4$ . При действии на рацемический 3,7-диметилоктен наблюдалась избирательная полимеризация, зависящая от величины  $[\alpha]$ -мономера, с  $-8,3^\circ$  до  $-11,74^\circ$ , входящего в состав катализатора, и отношения мономер/катализатор (от 7,6 до 84,0). Удельное вращение полимера возрастало при этом с  $-49,6$  до  $-83,3^\circ$ .

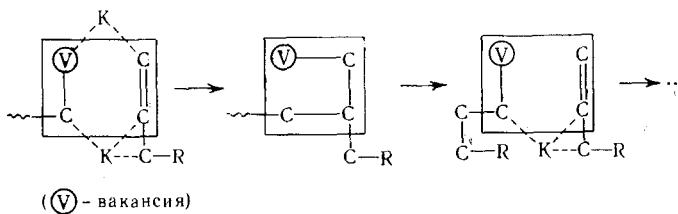
Из рассмотренных данных можно видеть, что строение мономера играет важную роль в стереоэлективной полимеризации. Действительно, катализатор способен вовлекать избирательно один антипод из рацемата, если асимметрический атом расположен в  $\alpha$ -положении к двойной связи, как, например, в 3-метилпентене (I), 3,7-диметилоктене (II); в то же время асимметрическая стереоэлективная полимеризация не происходит, если асимметрический атом в боковой цепи находится в  $\beta$ -положении, как в 4-метилгексене (III):



Вопрос о детальном механизме асимметризации при стереоэлективной полимеризации может быть решен при накоплении достаточного количества экспериментальных данных, однако уже сейчас можно считать, что из двух механизмов: 1) (*S*)- $C_5H_{11}$ -группа в катализаторе непосредственно участвует в асимметрическом инициировании полимерной цепи и 2) (*S*)- $C_5H_{11}$ -группа модифицирует активный центр катализатора, на котором происходит преимущественная адсорбция одного антипара мономера на переходном металле, предпочтителен последний<sup>55</sup>, поскольку в этом случае не требуется прибегать к представлению о высокоеффективной 1,3-асимметрической индукции с передачей по цепи 1,3-атомов углерода. А это необходимо, если принять первую схему, сходную с моделью 1,3-асимметрической индукции по Краму<sup>108</sup>.

Действительно, при виниловой полимеризации образуются 1,3-псевдоасимметрические атомы в цепи, причем полимер, образующийся по механизму 1,3-асимметрической индукции будет иметь последовательность  $(ddd\dots)_n \times (lll\dots)_m$ , тогда как в случае индукции за счет асимметрии катализитического асимметрического центра должна преобладать последовательность  $(ddd\dots)_n l (ddd\dots)_m$ , т. е. при значительно большей вероятности ( $p$ ) образования последовательностей с одной конфигурацией ( $p_{dd} \gg p_{dl}$  или  $p_{ll} \gg p_{ld}$ ), причем в случае стереонизомерных центров катализатора  $p_{dd} \neq p_{ll}$  (см. <sup>109</sup>).

Если принять представления Косси<sup>9</sup> о роли вакансий в полимеризационном катализе, то можно представить механизм, применения мультиплетную теорию катализа следующим образом:



В случае  $\alpha$ -олефинов адсорбция внеиндексного С-асимметрического центра невелика и полимер образуется с сохранением конфигурации (см. <sup>110</sup>).

Окись пропилена вследствие сильной адсорбции атома кислорода на центре вблизи вакансии претерпевает обращение конфигурации (что всегда наблюдалось для алкилпропиленоксида и полипропиленимина) и эффективность стереоэлективного процесса должна быть несколько выше.

По-видимому, представление о модифицировании активных центров катализатора асимметрическим компонентом более правильно. Это подтверждается, например, стереоэлективной полимеризацией рацемической окиси пропилена при введении на катализатор предварительно полученного активного полипропиленоксида, как указывалось выше. По-видимому, в известной степени этим модифицированием обусловлен и «автокатализ» бензофурана. Вероятно, и стереоэлективная сополимеризация рацемического (*R*) (*S*)-3,7-диметилоктена и *R*-(+)-метилпентена\* также объясняется таким морфологическим катализом. В этой связи следует упомянуть о появлении асимметризующих свойств у скелетного никелевого катализатора после модифицирования его оптически активными соединениями <sup>111-113</sup>.

В заключение следует отметить, что высокая эффективность стереоселективной и стереоэлективной полимеризации, осуществление хроматографического разделения рацемических полимеров на других оптически активных полимерах — в условиях, когда низкомолекулярные соединения не позволяли получать этих эффектов, все это, по-видимому, подтверждает вывод Пасынского и Павловской <sup>114</sup>, что в природе асимметрия развивалась не по пути образования оптически активных низкомолекулярных соединений, служащих затем в качестве мономеров, а наоборот, сначала при стереоспецифической полимеризации образовывались стереорегулярные, а затем и диссимметрические катализаторы и на их основе стала развиваться оптическая асимметрия низкомолекулярных соединений, которая, таким образом, имеет вторичное происхождение.

\* Доклад П. Пино в ИНЭОС АН СССР 23 апреля 1965 г.

За время пребывания рукописи в редакции опубликован ряд новых работ по асимметрическому катализу в области оптически активных полимеров, например <sup>115-121</sup> и особенно интересные работы <sup>122-127</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Клабуновский, Асимметрический синтез, Госхимиздат, М., 1960.
2. Е. И. Клабуновский, Стереоспецифический катализ «Наука», М., 1968.
3. С. Е. Schildknecht, P. H. Dunn, *J. Polymer Sci.*, **20**, 597 (1956).
4. G. Natta, *Chim. a. Ind.*, **46**, 339 (1964); *Химия и технол. полим.*, **1965**, № 1, 42.
5. G. Natta, *Pure Appl. Chem.*, **4**, 363 (1962); *Химия и технол. полим.*, **1962**, № 2, 154.
6. M. Szwarc, J. Smith, *Progr. in reaction kinetics*, N. Y., **2**, 1962; *Химия и технол. полим.*, **1965**, № 5, 3.
7. Т. Цурута, *Реакции получения синтетических полимеров*, М., 1963, стр. 148.
8. W. L. Carrick, F. J. Karol, G. L. Karapinka, J. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1502 (1960).
9. P. Cossee, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1226 (1962).
10. D. Gram, K. R. Koresky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2748 (1959).
11. О. В. Крылов, В. С. Лившиц, *Нефтехимия*, **5**, 40 (1965).
12. О. В. Крылов, В. С. Лившиц, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1181.
13. В. С. Лившиц, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1965.
14. B. L. Beamer, J. D. Smith, J. Andrako, W. H. Hartung, *J. Org. Chem.*, **25**, 798 (1960).
15. A. G. Ogston, *Nature*, **162**, 963 (1948).
16. А. А. Баландин, *Мультиплетная теория катализа*, Изд. МГУ, ч. I и II.
17. G. Hildebrandt, W. Klavehn, C. A., **28**, 4072 (1934).
18. G. Pajaro, P. Corradini, P. Palumbo, A. Panunzi, *Makromol. Chem.*, **71**, 184 (1964).
19. G. Pajaro, *Intern. Sympos. Makromol. Chem. Prague*, 1965; *Abstr.*, стр. 382.
20. S. Murahashi, S. Nozakura, S. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 658 (1960).
21. D. Bräup, W. Kern, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 197 (1963).
22. G. I. Gray, R. Robinson, *Tetrahedron*, **18**, 261 (1962).
23. K. Ataya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1794 (1962).
24. G. Natta, M. Farina, M. Donati, M. Peraldo, *Chim. a. Ind.*, **42**, 1363 (1960); *Chem. Eng. News*, **39** (3), 44 (1961).
25. «Montecatini S. G. I.», Англ. пат. 930524 (3.07.1963); C. A., **59**, 8896 (1963).
26. M. Farina, M. Modena, W. Ghizzoni, *Atti Accad. Nazl. Lincei VIII*, **22**, 91 (1962).
27. G. Natta, M. Farina, M. Donati, *Makromol. Chem.*, **43**, 251 (1961).
28. G. Natta, L. Roggi, S. Valentini, Там же, **67**, 225 (1963).
29. G. Natta, *Chim. e ind.*, **43**, 529 (1961); *J. Polymer Sci.*, **34**, 21 (1959).
30. А. Д. Алиев, Кандид. диссерт., Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, М., 1965.
31. А. Д. Алиев, Б. А. Крепицель, Т. Н. Федотова, Высокомол. соед., **7**, 1442 (1965).
32. G. Natta, M. Farina, H. Peraldo, G. Bressan, *Chim. e ind.*, **43**, 161 (1961); *Rend. Accad. Nazl. Lincei VIII*, **26**, 418 (1959).
33. G. Natta, M. Farina, P. Peraldo, G. Bressan, *Makromol. Chem.*, **43**, 68 (1961).
34. Y. Takeda, Y. Hayakawa, T. Fueno, J. Furukawa, Там же, **83**, 234 (1964).
35. G. Natta, M. Farina, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 703.
36. G. Natta, *Exper.*, **19**, 609 (1963).
37. G. Natta, G. Bressan, *Makromol. Chem.*, **61**, 79 (1963).
38. M. Farina, G. Natta, G. Bressan, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 141 (1963).
39. G. Natta, G. Bressan, M. Farina, *Atti Accad. Nazl. Lincei*, **V**, **34**, 475 (1963).
40. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, *Усп. химии*, **34**, 777 (1965).
41. W. J. Bailey, E. T. Yates, *J. Org. Chem.*, **25**, 1800 (1960); *Химия и технол. полим.*, **1960**, № 2, 149; **1961**, № 1, 143.
42. «Montecatini, S. I. M. C.», Англ. пат. 914569 (20.01.1963); C. A., **58**, 6943 (1963); **55**, 7513 (1962); *Diss. Abs.*, **19**, 3127 (1959).
43. P. Pino, G. P. Lorenzi, L. Ladici, *Chim. e ind.*, **42**, 712 (1960).
44. П. Пино, Д. П. Лоренци, Л. Лардичи, Высокомол. соед., **3**, 1597 (1961).

45. P. Pino, G. P. Lorenzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4745 (1960).  
 46. P. Pino, G. P. Lorenzi, S. Previteri, *Rend. Accad. Nazl. Lincei*, **VIII**, **29**, 562 (1960).  
 47. P. Pino, G. P. Lorenzi, *Makromol. Chem.*, **47**, 242 (1961); *Химия и технол. полим.*, **1962**, № 2, 27.  
 48. «Montecatini, S. G. I. M. C.» (G. Natta, P. Pino, G. P. Lorenzi), Пат. ФРГ 1131888 (20.06.1962); С. А., **57**, 12731 (1962).  
 49. «Montecatini, S. G. I. M. C.», Итал. пат. 631620 (11.01.1962); С. А., **59**, 5280 (1963).  
 50. P. Pino, F. Ciardelli, *Atti Congr. Intern. Materie Plastiché*, **14**, 305 (1962); С. А., **59**, 14115 (1963).  
 51. P. Pino, *Materie Plastiché ed Elastomeri*, **29**, 729 (1963).  
 52. P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 21 (1964).  
 53. P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, G. Montagnali, *Makromol. Chem.*, **61**, 207 (1963).  
 54. P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3888 (1963); *Chim. a. Ind.*, **46**, 1474 (1964).  
 55. P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, *Makromol. Chem.*, **70**, 182 (1964).  
 56. Т. М. Бирштейн, *Intern. Symp. Makromol. Chem. Prague*, 1965, Abstr. стр. 224.  
 57. J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5475 (1959).  
 58. C. E. Bawn, A. Ledwith, *Quart. Rev.*, **16**, 361 (1962); *Houben-Weyl*, **14/1**, 119 (1961).  
 59. P. Pino, G. P. Lorenzi, E. Chiellini, *Intern. Sympos. Makromol. Chem. Prague*, 1965, Preprint 428, 455.  
 60. E. J. Vandenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3538 (1961).  
 61. E. J. Vandenberg, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 1085 (1964).  
 62. S. Inoue, T. Tsuruta, N. Yoshida, *Makromol. Chem.*, **79**, 34 (1964).  
 63. T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, Там же, **81**, 191 (1965).  
 64. P. A. Levene, A. Walti, *J. Biol. Chem.*, **68**, 415 (1926).  
 65. E. Abderhalden, E. Eichwald, *Ber.*, **51**, 1312 (1918).  
 66. F. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, **81**, 100 (1965).  
 67. E. Huff, *Biochem. Biophys. Acta*, **48**, 506 (1961).  
 68. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, А. М. Цукерман, В. М. Потапов, *Номенклатура органических соединений*, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 146.  
 69. C. C. Price, M. Osgan, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690, 3432, 4787 (1956); *J. Polymer Sci.*, **34**, 153 (1959).  
 70. M. E. Pruitt, J. M. Baggett, Ам. пат. 2706181 (12.04.1955); С. А., **50**, 5421, 3162 (1956).  
 71. Н. Гейлорд, Г. Марк, *Линейные и стереорегулярные полимеры*, ИЛ, М., 1962, стр. 46, 292.  
 72. Л. А. Бакало, Б. А. Кренцель, *Усп. химии*, **31**, 657 (1962).  
 73. G. Natta, P. Corradini, G. Dall'Asta, *Atti Accad. Nazl. Lincei. Rend.*, **20**, 408 (1956); С. А., **50**, 16279 (1956).  
 74. J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **68**, 909 (1965).  
 75. А. Р. Гантмахер, Ю. Л. Спирин, *Усп. химии*, **26**, 643 (1960).  
 76. C. C. Price, R. Spector, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2069 (1965).  
 77. E. J. Corey, *Tetrahedron*, **2**, 1 (1959).  
 78. М. И. Мосевицкий, *Усп. химии*, **23**, 465 (1959).  
 79. В. С. Лившиц, О. В. Крылов, Е. И. Клабуновский, *ДАН*, **161**, 633 (1965).  
 80. В. С. Лившиц, О. В. Крылов, Е. И. Клабуновский, *Сб. Глубокий механизм катализитических реакций*, «Наука», М., 1968, стр. 263.  
 81. J. Minoura, M. Takebayashi, C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4689 (1959).  
 82. C. L. Arcus, в сб. *Progr. in Stereochemistry*, **3**, 264 (1962).  
 83. M. Takebayashi, *Sci. Rept. (Osaka Univ.)*, **11** (1), 7 (1962); С. А., **61**, 12098 (1964).  
 84. S. Tsuboyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1004 (1962); **38**, 354 (1965).  
 85. M. S. Toy, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2613 (1960).  
 86. N. S. Chu, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1105 (1963).  
 87. M. Yoshimori, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **64**, 190 (1963).  
 88. Д. Фурукава, *Химия и технол. полим.*, **1963**, № 5, 83.  
 89. J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, **3**, 487 (1962); *Химия и технол. полим.*, **1963**, № 3, 40.  
 90. T. Tsuruta, S. Inoue, M. Ishimori, N. Yoshida, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 267 (1964); *Химия и технол. полим.*, **1964**, № 2, 66.  
 91. T. Tsuruta, S. Inoue, Y. Yokota, N. Yoshida, *J. Chem. Soc. Japan (JCS)*, **68**, 896 (1965).  
 92. S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **53**, 215 (1962).  
 93. T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Furukawa, Там же, **55**, 230 (1962).  
 94. T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **67**, 1439 (1964).

95. M. Farina, G. Natta, G. Bressan, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 141 (1964).  
 96. M. Farina, G. Bressan, *Makromol. Chem.*, **61**, 79 (1963).  
 97. E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catalysis*, **3**, 99 (1964).  
 98. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Г. Сидорова, *ДАН*, **128**, 732 (1959).  
 99. S. Akutsu, T. Saegusa, F. Furukawa, 16-th Ann. Meet. Chem. Soc., Japan, Tokyo, 1963.  
 100. J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, **22**, 222 (1966).  
 101. K. Matsuura, T. Tsuruta, Y. Terada, S. Inoue, *Makromol. Chem.*, **81**, 258 (1965).  
 102. T. Tsuruta, S. Inoue, K. Matsuura, Там же, **63**, 219 (1963).  
 103. T. Tsuruta, Там же, **84**, 298 (1965).  
 104. T. Tsuruta, Там же, **85**, 284 (1965).  
 105. T. Tsuruta, Там же, **86**, 316 (1965).  
 106. S. Ishida, J. Takeda, *Meet. Soc. Polym. Soc. Japan*, Osaka, Nov., 1962.  
 107. M. Goodman, K. J. Clark, M. A. Stake, A. Abe, *Makromol. Chem.*, **72**, 131 (1964).  
 108. D. J. Stah, D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1249 (1963).  
 109. C. Schuerch, *J. Polymer Sci.*, **40**, 533 (1959).  
 110. Е. Арльмен, *Химия и технол. полим.*, **1964**, № 10, 3.  
 111. Y. Izumi, S. Tatsumi, M. Imaida, Y. Fukuda, S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1206, 1338 (1965).  
 112. Y. Izumi, S. Akabori, H. Fukawa, *III Intern. Congr. Catalysis*, Amsterdam, 1964.  
 113. Е. И. Клабуновский, Ю. И. Петров, *ДАН*, **173**, 1125 (1967).  
 114. А. Г. Пасынский, Т. Б. Павловская, *Усп. химии*, **33**, 1211 (1964).  
 115. Y. Hayakawa, T. Fueno, J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2099 (1967).  
 116. P. Pino, G. Montagnoli, F. Ciardelli, E. Benedetti, *Makromol. Chem.*, **93**, 158 (1966).  
 117. P. Pino, *Adv. Polymer Sci.*, **4**, 393 (1965).  
 118. C. G. Overberger, S. Ozaki, D. M. Braunstein, *Makromol. Chem.*, **93**, 15 (1966).  
 119. D. Fles, V. Seke, *Chim. Ind. Genie Chim.*, **97**, 1099 (1966).  
 120. T. Tsuruta, S. Inoue, K. Matsuura, *Biopolymers*, **5**, 313 (1967).  
 121. J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, **94**, 68 (1966).  
 122. Y. Kumita, J. Furukawa, T. Saegusa, Там же, **105**, 138 (1967); **110**, 300 (1967).  
 123. S. Inoue, I. Tsukuma, M. Kawagushi, T. Tsuruta, Там же, **103**, 151 (1967).  
 124. T. Tsuruta, S. Inoue, Y. Yokota, Там же, **103**, 164 (1967).  
 125. S. Inoue, S. Ochasi, A. Tabata, T. Tsuruta, Там же, **112**, 66 (1968).  
 126. J. Furukawa, T. Saegusa, S. Yasui, S. Akutsu, Там же, **94**, 74 (1965).  
 127. T. Tsunetsugu, T. Fueno, J. Furukawa, Там же, **112**, 220 (1968).

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР, Москва