

УДК 547.64 : 547.1'13

МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская и Е. Л. Копп

В настоящем обзоре предпринята попытка под единым углом зрения рассмотреть реакции, ответственные за развитие радикальной полимеризации в системах, включающих элементоорганические соединения в сочетании с кислородсодержащими производными (кислородом, гидроперекисями, ацильными перекисями) или с производными металлов переменной валентности. Главное внимание уделено системам, эффективным при низкой температуре. В случае систем типа Циглера — Натта обсуждены причины, подавляющие или исключаяющие ионно-координационную полимеризацию полярных мономеров и способствующие развитию радикального процесса. Библиография — 135 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	928
II. Системы элементоорганическое соединение — кислородсодержащее производное	928
III. Системы металлалкил — производное металла переменной валентности	937

I. ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы типы Циглера — Натта, успешно использованные для полимеризации α -олефинов, пытались применить в качестве возбудителей полимеризации других мономеров, в частности, полярных мономеров винилового ряда. На первых порах эти попытки окончились неудачей: такие мономеры как винилацетат, метилметакрилат, акрилонитрил и др. не удавалось заполимеризовать. Отсутствие полимеризации пытались объяснить разрушением катализатора при взаимодействии его с мономером. Развитие работ, связанных с изучением взаимодействия указанных каталитических систем с виниловыми мономерами, привело к созданию новых иницирующих систем на основе элементоорганических соединений и кислорода или перекисей, способных возбуждать процесс радикальной полимеризации при пониженных температурах. С другой стороны, использование в дальнейшем так называемых модифицированных катализаторов Циглера также позволило осуществить полимеризацию полярных мономеров.

II. СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ (ЭОС) — КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЕ ПРОИЗВОДНОЕ

1. ЭОС — кислород или гидроперекись

В ряде работ¹⁻¹² было показано, что сами по себе органические соединения элементов II и III групп (Zn, Cd, В и Al) практически не вызывают полимеризацию полярных мономеров винилового ряда; эффективный процесс развивается только в присутствии кислорода или перекисных соединений.

ТАБЛИЦА 1

Полимеризация полярных мономеров под влиянием систем: элементоорганическое соединение — кислород

Мономер	Условия проведения процесса					Выход полимера, %	Ссылки на литературу
	Возбудитель		Молярное отношение $O_2 \cdot 10^2$ ЭОС	Время, час	t , °C		
	природа	концентрация, моли					
BA	$B(C_2H_5)_3$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	14,3	20	30	40	13
MMA	То же	$8 \cdot 10^{-2}$	6,5	~0,5	30,1	14	14
BX	$B(C_4H_9)_3$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	9,5	3	20	20	15
AN	То же	$4 \cdot 10^{-2}$	**	~0,8	0	4,2	16
BA	$Al(C_2H_5)_3$	$7 \cdot 10^{-2}$	50	24	25	12	4
BX	То же	5*	***	4	-17	3	9
MMA	$Cd(C_2H_5)_2$	$5 \cdot 10^{-3}$	6,9	21	20	14	17

ВА — Винилацетат ММА — метилметакрилат, ВХ — винилхлорид, АН — акрилонитрил.

* Концентрация $Al(C_2H_5)_3$ в бензине, вес. %; молярное отношение ВХ : $Al(C_2H_5)_3 = 7,28 : 1$.

** В запаянной ампуле, в атмосфере воздуха.

*** Опыт проводили в постоянном (50 мл/мин) токе сухого и очищенного воздуха.

ТАБЛИЦА 2

Полимеризация винилхлорида под влиянием системы элементоорганическое соединение — перекись¹⁵

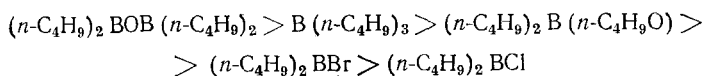
Условия проведения процесса				Конверсия, %	Степень полимеризации	Энергия активации ккал/моль
Катализатор, мол. %	Сокатализатор*, мол. %	t , °C	Время, час.			
$B(C_2H_5)_3$	13	Комнатная	Несколько минут	Взрыв		
1,79	42	-55	4	22,7	560	
	50	-65	68	61,4	400***	
	50**	-55	4	19,6	820	
$Al(C_2H_5)_3$	23	30	1	15,4	450	
1,89	50	-20	4	5,4		12,8
$Cd(C_2H_5)_2$	48	32	4,8	10,0		
2,5	»	22	19,0	10,0		16,0
	»	0	25,0	3,5		
$Zn(C_2H_5)_2$	48,5	4	1,5	25,6		
2,52	»	3	2,0	16,1		9,6
	»	-10	2,5	4,7		

* Гидроперекись кумола, моль. % по отношению к катализатору.

** Часть, растворимая в тетрагидрофуране.

*** Гидроперекись трет.-бутила.

Данные, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что наибольшей активностью из изученных обладают системы, содержащие борорганические соединения в сочетании с кислородом или гидроперекисью. В свою очередь, по активности борорганические соединения располагаются в следующий ряд¹³:

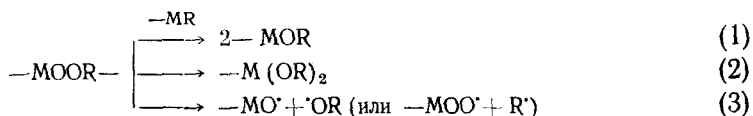


Суммарная энергия активации, найденная для ряда систем, оказалась весьма низкой и соизмеримой с энергией активации реакции роста, что позволило проводить процесс при пониженной температуре^{8, 12, 14-16}.

Полученные значения констант сополимеризации ряда мономеров дали основание полагать, что в системах рассматриваемого типа протекает радикальная полимеризация^{2, 6, 13, 16, 18, 19}.

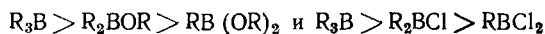
Вельш² считает, что радикалы не могут образоваться в результате термического распада подобных элементоорганических соединений, так как температура полимеризации значительно ниже области термического распада алкилов цинка и кадмия, а алкилы бора и алюминия вообще не дают свободных радикалов при термораспаде. Возможность проведения процесса только в присутствии кислорода или перекисей²⁰ позволяет утверждать, что стадией, предшествующей возникновению свободных радикалов, является образование перекисей элементоорганических соединений.

Синтез и реакции элементоорганических перекисей подробно рассмотрели Сосновский и Браун²¹, поэтому мы отметим только их некоторые наиболее существенные (в рассматриваемом аспекте) превращения. Моноперекиси Cd, Zn, В и Al весьма нестойки при обычных температурах и легко претерпевают ряд гетеро- и гомолитических превращений:



Алкоксипроизводные образуются в результате межмолекулярного обмена с исходным элементоорганическим соединением (1)²²⁻²⁵ или при внутримолекулярном обмене (2)²⁶⁻²⁷.

Идентифицированы также соединения, которые могут образоваться в результате превращения свободных радикалов (3)²³. В случае перекисей трехвалентных элементов смесь продуктов еще более усложняется, так как в реакциях типа (1—3) могут участвовать и диперекиси. На примере окисления борорганических соединений показано, что гомолитический распад протекает в наибольшей мере именно на этой стадии²³. Может быть проведена²⁸ общая параллель между легкостью автоокисления борорганических соединений и способностью любой группы отдавать электроны незаполненной орбите бора, делая его менее чувствительным к атаке кислорода. Ряды активности борорганических соединений:



в реакции окисления обусловлены перекрыванием орбиты бора, орбиты хлора или кислорода. Реакционная способность борорганических соединений при окислении находится в соответствии с их активностью в процессах полимеризации¹³. Окисление алюминийорганических соединений и дальнейшие превращения перекисей протекают еще более интенсивно, чем в случае борорганических соединений^{23, 27, 29}. Устойчивыми оказались лишь перекиси типа $Al(OR)_2OOR$, которые были выделены и охарактеризованы³⁰. То, что реакции перекисных производных алюминийорганических соединений протекают через стадию образования свободных радикалов, было показано в модельных условиях⁴ и подтверждено возможностью проведения полимеризации в присутствии этих перекисей³⁰. Перекисные соединения, полученные предварительно при низкой температуре, способны затем инициировать полимеризацию при введении мономера³¹. Однако активность этих предварительно полученных перекисей значительно ниже, чем у систем, которые инициируют полимеризацию перекисями *in statu nascendi*. В первом

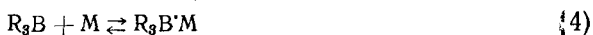
случае процесс развивается при температурах, обычных для радикального иницирования*, а во втором он идет уже при весьма низких температурах, вплоть до -65° (например, в случае соединений бора).

Это явление объяснялось существованием «активной» перекиси, так как было установлено, что эфирные растворы перекиси быстро теряют свою каталитическую активность, хотя концентрация ее, определяемая йодометрически, при этом не изменяется³¹. Были высказаны предположения о том, что процесс низкотемпературной полимеризации инициируется свободными радикалами, образующимися в результате своеобразной окислительно-восстановительной реакции между исходным элементоорганическим соединением и его перекисью^{9, 14, 33-35}.

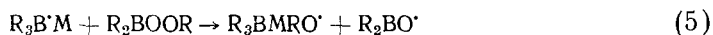
Как показали Боун с сотр.³³ на примере полимеризации метилметакрилата под влиянием системы $(C_4H_9)_3B-O_2$, ни перекись (полученная из части боралкила), ни борорганическое соединение в отдельности не способны вызывать процесс низкотемпературной полимеризации. При изучении кинетики процесса они установили следующую зависимость скорости реакции от концентрации мономера, перекиси и исходного боралкила:

$$V = k_{\text{набл}} [M] [ROOBR_2]^{1/2} [R_3B]^{1/2}$$

На основании представлений о свободнорадикальной природе процесса был предложен механизм образования свободных радикалов. Вначале возникает комплекс мономер — боралкил:



Равновесие этой реакции устанавливается быстро и сдвинуто вправо, таким образом концентрация комплекса практически равна исходной концентрации трибутилбора. Затем в результате бимолекулярной окислительно-восстановительной реакции (5) образуются иницирующие радикалы:



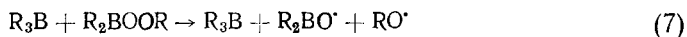
Авторы принимают, что рост и обрыв цепи происходят как и в обычном свободнорадикальном процессе. Полученная из (4) и (5) зависимость скорости иницирования от концентрации компонентов инициатора и найденная на основании этого зависимость общей скорости процесса от тех же величин совпадает с установленной экспериментально. Подтверждением выдвигаемых представлений могли бы служить сведения по кинетике полимеризации малополярных мономеров, в частности винилхлорида. В этом случае уравнение скорости процесса должно было бы отличаться от соответствующего выражения для сильнополярных мономеров. К сожалению, в работе Боуна с сотр.³³ эти данные отсутствуют.

Таламини и Видотто⁸ считают, что мономер не участвует в акте иницирования, так как энергия активации иницирования под влиянием $B(C_4H_9)_3 - O_2$ в случае полимеризации малополярного винилхлорида и сильнополярного метилметакрилата составляет одну и ту же величину**.

*Период полураспада 1%-раствора перекиси бора в октане составляет 4,3 и 1,5 час. при 50° и 100° соответственно; при 25° содержание перекиси не изменяется в течение 50 час.³²

** При определении энергии активации реакции иницирования использовалось⁸ значение величины $E_{\text{роста}} - \frac{1}{2} E_{\text{обрыва}} = 1,5 \text{ ккал/моль}$. Однако найденная для винилхлорида в ряде работ величина $E_{\text{роста}} - \frac{1}{2} E_{\text{обрыва}}$ изменяется от 1,5 до 5 ккал/моль³⁶, поэтому совпадение величины энергии активации реакции иницирования у Боуна³³ и Таламини⁸ является чисто случайным.

Вельш¹⁴ считает, что для окислительно-восстановительной реакции между окисленной и неокисленной формами борорганического соединения не требуется первоначального образования комплекса BR_3 с мономером. Закономерности, наблюдаемые при полимеризации, находятся в соответствии с предполагаемым механизмом возникновения свободных радикалов: общая скорость процесса и конверсия выше в том случае, когда концентрации боралкила и кислорода не сильно отличаются друг от друга:



При $[O_2] \gg [BR_3]$ весь боралкил окисляется до перекиси, и реакция (7) невозможна. При обратном соотношении концентраций перекисное соединение быстро исчерпывается, что приводит к затуханию процесса

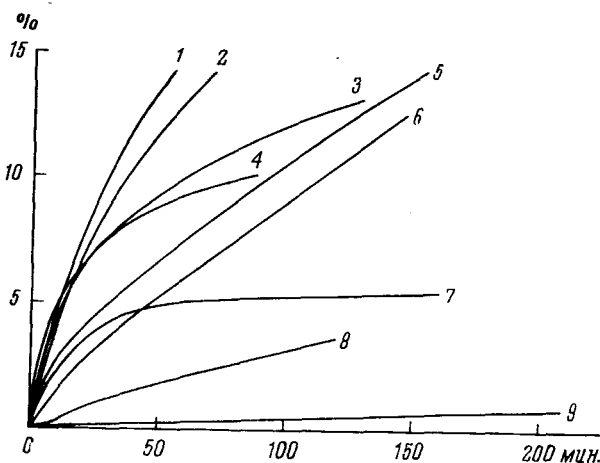
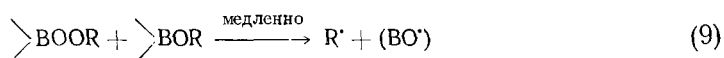
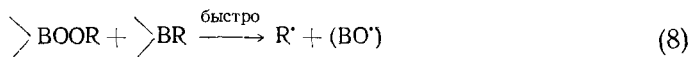


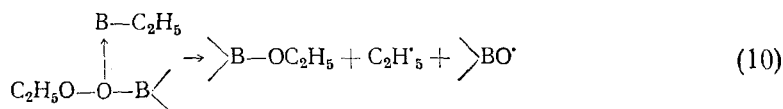
Рис. 1. Полимеризация метилметакрилата при 30°. Постоянная концентрация $[(C_2H_5)_3B]_0 = 7,18 \cdot 10^{-3}$ моль и переменная концентрация $[O_2]_0 \cdot 10^{-3}$ моль. 1—3,36; 2—1,97; 3—4,47; 4—1,14; 5—5,4; 6—6,65; 7—0,51; 8—7,89; 9—0,0

уже при малой глубине превращения. Хансен³⁴ на основании изучения кинетики полимеризации метилметакрилата под влиянием системы $B(C_2H_5)_3 + O_2$ показал, что только на самой начальной стадии процесс может быть описан с помощью простых зависимостей. Это связано с тем, что в системах подобного типа протекает ряд конкурирующих реакций, приводящих к образованию свободных радикалов. Скорости этих реакций различны и определяются соотношением исходных реагентов. На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые, полученные при изменении концентрации одного из компонентов иницирующей системы. Как видно из этих данных, максимальная скорость наблюдается при $[BR_3] > 2[O_2]$, однако она быстро падает вследствие полного восстановления перекиси. При условии $[O_2] < [BR_3] < 2[O_2]$ в системе вместе с исходным боралкилом присутствует и его окси-форма, которая, являясь более слабым восстановителем, обеспечивает медленное и протекающее длительное время с постоянной скоростью генерирование свободных радикалов.



Гомолитический разрыв перекисной связи в результате протекания редокс-реакции, был изучен в модельных условиях Хансеном и Хамма-ном³⁷. При использовании в качестве акцептора свободных радикалов

иода они установили, что взаимодействие перекиси и неокисленного бор-алкила протекает как реакция восстановления со стехиометрическим отношением, близким к единице. Образование этильных радикалов (единственных достоверно установленных) происходит не в каждом акте взаимодействия, что является следствием восстановления в «клетке».



Выход за пределы «клетки» обеспечивает развитие свободнорадикальных процессов; протекание реакции в «клетке» приводит к образованию алкоксисоединений. В соответствии с данными, полученными в модельных условиях, в полимере обнаружено очень незначительное содержание бора³⁴.

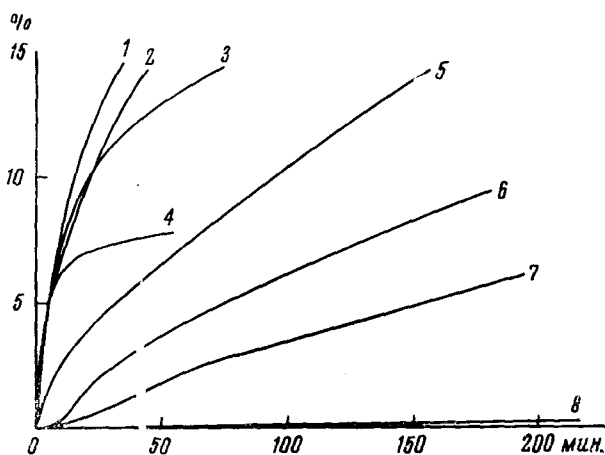
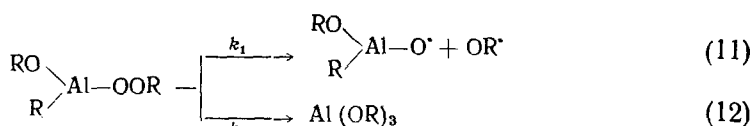


Рис. 2. Полимеризация метилметакрилата при 30°. Постоянная концентрация $[\text{O}_2]_0 = 5,4 \cdot 10^{-3}$ моль и переменная концентрация $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}]_0 \cdot 10^{-3}$ моль. 1—21,5; 2—71,8; 3—14,3; 4—35,5; 5—7,18; 6—5,38; 7—3,6; 8—1,43; 9—0,0

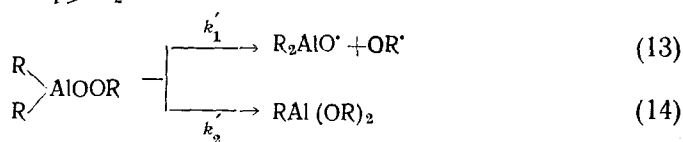
Как показали Фурукава с сотр.³¹, системы на основе алкоксипроизводных цинка в сочетании с перекисями более активны, чем на основе алкилов цинка. Как известно, последние являются слабыми кислотами Льюиса³⁸; еще в большей мере это справедливо для алкоксипроизводных цинка, что делает маловероятным предположение об образовании комплекса между ними и электронодонорным мономером в результате реакции (4).

Закономерности, установленные для систем с алюминийорганическими соединениями, позволяют считать, что и в этом случае активными инициаторами полимеризации при низкой температуре являются системы на основе моноалкоксиалюминия и кислорода или гидроперекиси. Это подтверждается^{9, 35} отсутствием полимеризации винилхлорида при малом содержании кислорода в системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{O}_2$ и невозможностью полимеризации винилацетата под влиянием системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ —гидроперекись изопропилбензола⁴. Установленные закономерности показывают, что из двух возможных направлений процесса: распад с образованием свободных радикалов или перегруппировка в

алкоксисоединение, в случае алкоксипероксиалюминийорганических соединений реализуется первый путь (реакция 11), а для алкилперекисного производного — второй (реакция 14):



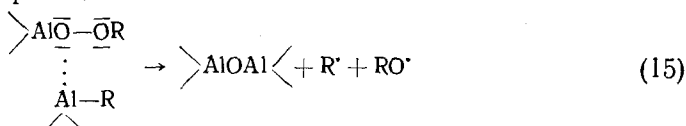
$$k_1 > k_2$$



$$\text{но } k'_1 < k'_2$$

Подобную инверсию констант скоростей можно объяснить тем, что группа RO уменьшает электронную недостаточность атома алюминия, и таким образом сдвиг электронов происходит на перекисную связь, облегчая тем самым ее разрыв. В случае алкилперекиси оттягивание электронов от перекисной связи, наоборот затрудняет ее разрыв и в сочетании с электроноакцепторным характером атома алюминия приводит к перегруппировке с образованием алкоксипроизводного. Эти представления приложимы для объяснения наблюдаемых закономерностей независимо от того, является ли распад перекиси моно- или бимолекулярным процессом.

Разуваев с сотр.³⁵ связывают образование свободных радикалов с протеканием редокс-реакции типа:



Образование радикала R[•] (R — этил) подтверждено анализом выделившихся газообразных соединений; радикал RO[•] обнаружен в виде концевых групп в полимере.

Приведенные данные показывают, что заключение о радикальном механизме полимеризации под влиянием систем элементоорганическое соединение — кислород или гидроперекись достаточно хорошо обосновано. Однако химизм процесса инициирования, в частности, природа иницирующих радикалов, участие мономера в этой реакции содержат много противоречий.

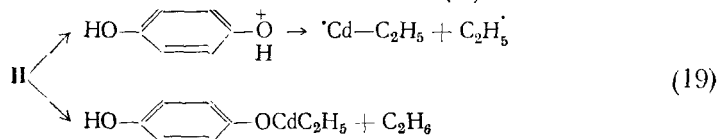
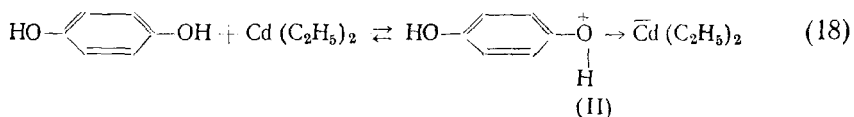
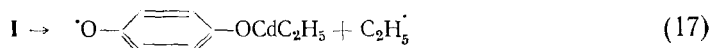
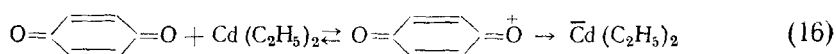
Отметим, что боралкилы в отсутствие кислорода способны вызывать процесс очень медленной полимеризации стирола, акрилонитрила, 1,1-дихлор-2-фторэтилена, но не винилацетата³.

Гидрохинон не ингибирует этот процесс, что указывает по мнению Хансена³⁴ на развитие ионной полимеризации. Отмечена полимеризация метилметакрилата под влиянием (i-C₄H₉)₃Al и (i-C₄H₉)₂(i-C₄H₉O)Al в отсутствие кислорода при 60° и концентрации инициатора 10 моль % к мономеру³⁹. Показано, что полимеризация метилметакрилата протекает и при действии Al(C₂H₅)₃⁴⁰. Образующийся полиметилметакрилат обладает структурой, характерной для полимеров, полученных под влиянием CaZn(C₂H₅)₄ и n-C₄H₉Li⁴¹. Отметим, что в работах³⁹⁻⁴⁰ использовались чрезвычайно большие количества катализатора (до 30% к мономеру). Последнее обстоятельство обеспечивает связывание значитель-

ной части мономера в комплекс с алюминийорганическим соединением (по карбонильному кислороду), что приводит к уменьшению электронной плотности на двойной связи. В этих условиях возникает возможность развития процесса анионной полимеризации даже под влиянием такого слабого возбuditеля как AlR_3 .

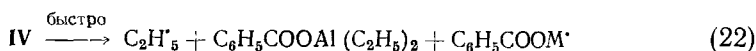
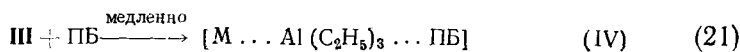
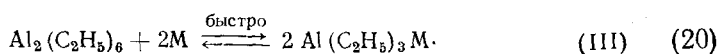
2. Металлалкил — кислородсодержащее соединение (хиноны, фенолы, ацильные перекиси)

Своеобразные окислительно-восстановительные системы на основе элементоорганических соединений с хинонами или фенолами, исследовали Фурукава с сотр.¹⁷ Наиболее заметный эффект обнаружен при полимеризации метилметакрилата под влиянием систем $Cd(C_2H_5)_2$ — хинон (или фенол). Активность подобных систем в зависимости от природы металлалкила уменьшается в ряду $CdR_2 > ZnR_2 > AlR_3$. Образование свободных радикалов связывают с протеканием в случае хинона реакций (16) — (17), а в случае фенола — (18) — (19):



В результате перехода электрона от кислорода к кадмию, образуются нестабильные продукты присоединения I или II, распад которых сопровождается образованием свободных радикалов.

Миловская с сотр.⁴²⁻⁴⁵ получили системы из алкилов алюминия и ацильных перекисей, способные вызывать полимеризацию полярных мономеров (ВА, ММА, АН). Процесс подчиняется закономерностям свободнорадикальной полимеризации и протекает при значительно более низких температурах, чем температура термического распада соответствующих перекисей. Акт образования свободных радикалов в данном случае является своеобразным и отличным от процессов, развивающихся в системах металлоорганическое соединение — гидроперекись. Взаимодействие между $Al(C_2H_5)_3$ и перекисью бензоила (ПБ) в отсутствие мономера протекает весьма энергично по типу донорноакцепторной реакции со стехиометрическим отношением 2:1. Эта реакция не оставалась в условиях эксперимента на стадии образования комплекса, а приводила к получению конечных продуктов: диэтилалюминийбензоата и газообразных соединений, возникающих в результате различных превращений этильного радикала⁴⁶. Непременным условием протекания полимеризации является участие полярного мономера в образовании промежуточного комплекса⁴². Совокупность сведений, полученных в модельных условиях и при полимеризации, позволила представить образование свободных радикалов как следствие протекания следующих реакций⁴⁷:



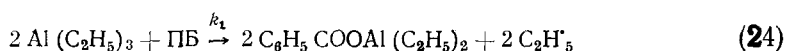
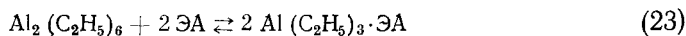
Полученная из уравнений (20—22) зависимость скорости иницирования от концентрации компонентов иницирующей системы приводит к выражению зависимости общей скорости процесса от концентрации алкила алюминия и перекиси, установленному экспериментально

$$V = k [\text{M}]^n [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^{1/2} \cdot [\text{ПБ}]^{1/2}$$

Комплексообразующая способность малоэлектронодонорных мономеров, таких как стирол или винилхлорид оказалась недостаточной для развития полимеризации под влиянием системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ацильная перекись. В этом случае для осуществления полимеризации необходимо введение комплексообразующих агентов типа сложного или простого эфира или ацетонитрила^{47, 48}. Как следует из результатов изучения кинетики полимеризации винилхлорида под влиянием системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ПБ — этилацетат (ЭА), акт образования свободных радикалов в данном случае отличен от соответствующей реакции при полимеризации полярных мономеров. Выражение для общей скорости полимеризации имеет вид:

$$V = k [\text{M}]^n \left[\frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3}{\text{ЭА}} \right]^{1/2} [\text{ПБ}]^{1/2}$$

из которого следует, что в стадии образования свободных радикалов принимает участие незакомплексованная форма алюминийорганического соединения; стехиометрическое отношение между компонентами каталитической системы такое же, как в модельной системе (без мономера):



Наблюдаемое различие в поведении комплексообразующих агентов и полярных мономеров свидетельствует о том, что функция последних (в стадии образования свободных радикалов) не ограничивается только ролью комплексообразователей. Видимо, одновременно с вытеснением мономера перекисью бензоила из комплекса $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{M}$ (реакции 21 и 22) происходит взаимодействие бензоатного радикала с двойной связью (как реакция в «клетке»). Отражением этого является изменение стехиометрической зависимости между компонентами каталитической системы, установленное в модельных условиях⁴⁶ и в процессе полимеризации полярных мономеров^{43—45}.

Принципиальное различие механизма образования свободных радикалов в системах с участием гидроперекисей и ацильных перекисей хорошо иллюстрируется зависимостью эффективности системы от природы используемых алюминийорганических соединений и мономеров. Для создания иницирующих систем на основе ацильных перекисей могут быть использованы только алкилы алюминия, но не алкоксипроизводные, которые являются слабыми кислотами Льюиса и не склонны к реакциям с электронодонорными соединениями^{42, 44, 47, 49}. Напротив, в сочетании с гидроперекисью активные системы получены только с моно- и ди-алкоксипроизводными алюминия, и электронодонорная способ-

ность мономера не является необходимым условием для реализации процесса ^{4, 9, 35}.

Феноменологически условия, необходимые для развития процесса полимеризации с участием системы AlR_3 — ацильная перекись, более всего соответствуют условиям, имеющим место при полимеризации полярных мономеров под влиянием модифицированных катализаторов Циглера. Вследствие этого системы первого типа могут, в известной мере, рассматриваться как модельные для более сложных многокомпонентных систем ⁵⁰. Разуваев с сотр. ⁵¹ установили, что системы на основе диизопропилртути и перекиси бензола являются активными возбудителями полимеризации метилметакрилата и винилхлорида. Кинетика процесса указывает на свободнорадикальную полимеризацию; образование свободных радикалов, по мнению авторов ⁵², видимо, следует связать с протеканием реакций, аналогичных предложенным при изучении взаимодействия указанных компонентов в модельных условиях. Система с использованием ртутьорганического соединения значительно менее активна, чем полученная на основе алкилов алюминия.

III. СИСТЕМЫ МЕТАЛЛАЛКИЛ — ПРОИЗВОДНОЕ МЕТАЛЛА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Полимеризация полярных мономеров винилового ряда с успехом может быть осуществлена на так называемых модифицированных катализаторах типа циглеровских. В настоящее время не существует единой точки зрения на механизм этих процессов: является ли он радикальным или ионнокоординационным. Тем не менее из литературных данных следует, что более обоснованной представляется радикальная природа этих процессов.

В ряде случаев модификация катализатора достигается введением в реакционную систему полярного растворителя ^{53–55}. Фурукава с сотр. ^{54, 55} показали, что такие полярные мономеры как винилацетат или метилметакрилат сами выполняют функцию полярного растворителя. Хотя рационального подхода к выбору каталитической пары нет, однако непременным условием для осуществления процесса является разделение компонентов катализатора комплексобразующим агентом (мономером или растворителем) ⁵⁴.

В табл. 3 приведены некоторые сведения о полимеризации ряда полярных мономеров под влиянием систем металлалкил — металлгалогенид. Во всех случаях соблюден определенный порядок введения компо-

ТАБЛИЦА 3

Активность каталитических систем металлалкил—металлгалогенид в полимеризации полярных мономеров * ⁵⁴.

Катализатор	Мономер	t , °C	Время, час.	Конверсия, %
$(C_2H_5)_2Zn-VOCl_3$	MMA **	20	24	82
$(C_2H_5)_2Zn-FeCl_3$	MMA **	20	24	90
$(C_2H_5)_2Zn-VCl_4$	BA	20	24	56
$(C_2H_5)_2Cd-VCl_4$	BA ***	20	27	39
$(C_4H_9)_2Hg-BiCl_3$	MMA	15	50	86
$(C_2H_5)_3Al-VCl_4$	BA	20	40	36

* Растворитель 5 мл; RM — 2 мол. %; MX — 1 мол. %; мономер — 5 мл.

** Растворитель — гексан, в остальных случаях — диоксан.

*** Мономер 3 мл; растворитель 1,5 мл.

ТАБЛИЦА 4.

Влияние растворителя на активность системы алкилалюминий — галогенид ванадия⁵⁵

Моно- мер	Растворитель	Конверсия, %	Моно- мер	Растворитель	Конверсия, %
ВА	<i>n</i> -Гексан	4	ММА	<i>n</i> -Гексан	2
	Толуол	4		Толуол	2
	Эфир	14		Эфир	7
	Тетрагидрофуран	39		Тетрагидрофуран	67
	Диоксан	29		Диоксан	61
	Этилацетат	61		Этилацетат	28
	Этанол	Следы			
	Ацетон	Следы			

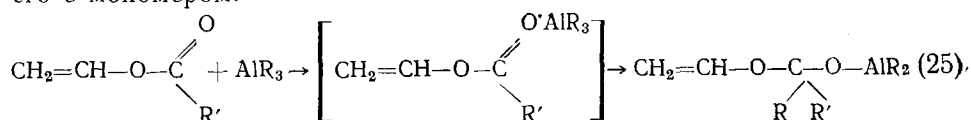
Примечание. Условия опыта: мономер 5 мл, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — 1 мол. %, $[\text{VCl}_4]$ — 0,25 мол. %, 1 мл *n*-гексана, как растворителя для катализатора, растворитель 4 мл; комнатная температура; 24 час. Порядок смешения: 1) MX, 2) растворитель, 3) мономер, 4) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

нентов: сначала галогенид металла (MX), затем мономер и наконец, металлалкил (RM).

При изменении порядка введения: MX, далее RM и затем мономер, полимеризация не имела места; отмеченная особенность резко отличается от поведения каталитических систем при полимеризации неполярных мономеров⁵⁴.

В табл. 4 приведены данные о влиянии природы растворителя на активность каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VCl}_4$ ⁵⁵.

В настоящее время неясно, почему природа мономера влияет на взаимное расположение комплексообразующих соединений в ряду активности (табл. 4). Из данных по изменению скорости процесса при любом изменении порядка смешения реагирующих соединений следует, что в случае каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{—VOCl}_3$ оба компонента участвуют в комплексообразовании, однако комплексообразующая способность винил- и этилацетата отнюдь не равнозначна⁵⁵. Подобное заключение справедливо и для системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VCl}_4$ (см. табл. 4). Можно полагать, что это различие связано с необратимым израсходованием части алюминийорганического компонента в результате взаимодействия его с мономером:



Протекание таких реакций установлено для кадмийорганических соединений⁵⁶. С целью выяснения механизма действия этих систем была изучена сополимеризация метилметакрилата со стиролом и винилацетата со стиролом с использованием катализаторов типа: RM—MX ($\text{RM}:\text{M}=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Al}$; $\text{MX}=\text{VOCl}_3, \text{VCl}_4, \text{TiCl}_4$). Было установлено, что состав сополимера такой же, как в радикальном процессе^{54, 57}. Для подтверждения радикального механизма полимеризации использовали также метод ЭПР⁵⁴. В системе этиленгликольдиметакрилат — $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{—HgCl}_2$ или $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{—HgCl}_2$ обнаружены такие же сигналы, как при полимеризации этого же мономера под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты. На основании полученных данных были развиты представления о свободнорадикальном механизме полимеризации полярных мономеров на катализаторах Циглера^{54, 55, 57}.

Можно добавить, что в ряде работ^{58, 59} была показана возможность.

полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата при условии предварительного смешения компонентов катализатора Циглера до прибавления мономера.

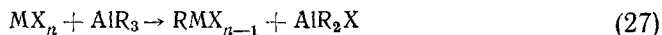
Для полимеризации метилметакрилата использовались каталитические системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—TiCl}_4$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—Ti}(\text{OR})_4$, выдержанные при 0 и 30° соответственно^{58, 59}. На основании увеличенного содержания полимера с синдиотактической структурой (92% против 84% при радикальном процессе) авторы делают вывод о протекании в данном случае нерадикальной полимеризации.

Акрилонитрил полимеризовали, используя систему $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VOCl}_3$, выдержанную 20 мин. при 25°⁶⁰. Полученный полимер ($M=2325$) имел по данным ИКС структуру, отличную от радикального.

Значительное внимание исследователей уделено выяснению возможности использования каталитических систем типа Циглера — Натта для полимеризации винилхлорида. Подбор каталитических систем в данном случае осложняется тем, что алкилы металлов и, в частности, алкилы алюминия способны необратимо реагировать с хлорсодержащим мономером и полимером^{61–63}. Как известно^{64–66}, алюминийорганические соединения с большей или меньшей легкостью, зависящей от структуры исходного соединения и от структуры галоидпроизводного, участвуют в реакции:



В ряде случаев этот процесс протекает до конца и приводит к образованию треххлористого алюминия — типичного катионного катализатора. В присутствии галогенида металла переменной валентности алюминийгалогенид, образовавшийся по реакции:



с еще большей легкостью реагирует затем с хлорсодержащим компонентом⁶².

Модифицированные каталитические системы, пригодные для полимеризации винилхлорида, отличаются от классических катализаторов Циглера — Натта тем, что в них используются либо металлоорганические соединения с пониженной реакционной способностью, либо комплексобразующие агенты, способные в известной мере менять природу компонентов катализатора.

Пионерами в области изучения полимеризации винилхлорида на комплексных катализаторах следует считать Разуваева с сотр.^{67–70}. В качестве компонентов каталитической системы они использовали алкоксиалюминийорганическое или галоидалкилалкоксиорганическое соединение в сочетании с Ti^{4+} и Ti^{3+} . Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что подбором соответствующих компонентов удастся получить весьма активные каталитические системы.

Интересно отметить наличие оптимального соотношения комплексообразующего агента (К) и алюминийорганического соединения, а именно $\text{K}/\text{Al} < 1$, при котором наблюдаются наибольшие величины выхода и молекулярного веса полимера.

Авторы^{68, 69} полагают, что необходимым условием активности каталитической системы является наличие свободного алюминийорганического соединения. Как было показано при полимеризации винилхлорида на модифицированных катализаторах соблюдаются те же закономерности, что и в случае неполярных мономеров (например, влияние электронодонорных добавок при полимеризации пропилена^{71–72}). По мнению авторов^{67–70}, это свидетельствует о развитии ионно-координационного

ТАБЛИЦА 5

**Полимеризация винилхлорида на модифицированных катализаторах
металлалкил—металлгалогенид⁶⁸.**

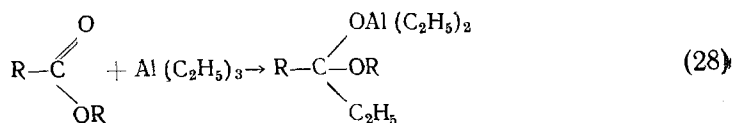
Катализатор	Молярное отношение триэтиламина к алюминийорганическому компоненту	Выход, % % TiCl_3	$[\eta]$
$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Al} (i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{—TiCl}_4^*$	—	34,1	0,36
То же	0,23	33,0	0,15
» »	1,35	8,1	—
$\text{ClAl}(\text{OC}_2\text{H}_5) (\text{C}_2\text{H}_5)\text{—}\beta\text{-TiCl}_3^*$	—	11,4	0,13
То же	0,2	26,6	0,14
$\text{BrAl}(\text{OC}_2\text{H}_5) (\text{C}_2\text{H}_5)\text{—}\beta\text{-TiCl}_3^{**}$	—	10,8	0,1
То же	0,2	27,0	0,18
» »	0,39	25,3	0,24
» »	0,58	29,5	0,18
» »	0,97	19,3	—

* Температура 60°, растворитель — бензин.

** Температура 60°, растворитель — бензол.

процесса. Повышенная кристалличность поливинилхлорида, полученного на гетерогенном катализаторе, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—TiCl}_3\text{—K}$, по сравнению с полимером, синтезированным с радикальными инициаторами, выдвигается авторами как подтверждение их точки зрения. Однако было установлено, что все образцы поливинилхлорида, небольшого молекулярного веса обладают повышенной кристалличностью независимо от способа их получения^{73–74}. Таким образом, сам факт повышенной кристалличности не может быть истолкован однозначно, т. к. полученные полимеры имели $[\eta]=0,1\text{—}0,2$.

Ашикари^{75–77} исследовал в качестве катализатора полимеризации винилхлорида ряд каталитических систем типа $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—MX—K}$, где MX — галогенид металла переменной валентности (Ti, Fe, V и др.), а K — модифицирующий компонент (бутанол, тетрагидрофуран, дибутилсульфид, этилацетат; ацетон). На рис. 3 представлена зависимость между скоростью полимеризации и соотношением K/Al для системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VCl}_3$. Модифицирующие компоненты по их влиянию на скорость процесса четко делятся на две группы. К первой относятся $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, тетрагидрофуран $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$, имеющие отчетливый максимум в изученных координатах. В случае $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ наибольший эффект при K/Al=3 автор связывает^{75–77} с образованием полного алкоголята алюминия, более активного в образовании катализатора, чем исходный алкил. Отметим, что для систем с TiCl_4 уже диалкоксиды алюминия неактивны, как сокомпоненты⁶⁸. В случае тетрагидрофурана и $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ наблюдаемый максимум скорости при K/Al ≥ 1 объясняется^{75–77} участием в процессе закомплексованной формы алюминийорганического соединения. Монотонное увеличение скорости в присутствии этилацетата, видимо, связано с образованием алкоксисоединения:



Протекание подобной реакции весьма вероятно, т. к. процесс проводили при 40°. Аналогичная реакция может иметь место и в случае ацетона, реагирующего с алюминийорганическими соединениями в енольной форме⁷⁸. Для него также установлено монотонное увеличение скорости с ростом концентрации К. Отсутствие влияния на структуру получающихся полимеров, а также близость констант сополимеризации винилхлорида и акрилонитрила к обычным константам радикальных процессов позволило выдвинуть представление о развитии радикальной полимеризации под влиянием систем типа $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—MX—K}$ ⁷⁷.

К этому можно добавить, что на основании констант сополимеризации винилхлорида и винилацетата Бейкер⁷⁹ рассматривает сополимеризацию под влиянием системы $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{—VOCl}_3$ как радикальную.

Системы, состоящие из алкоксиалюминийорганических соединений и различных производных металлов переменной валентности, исследовали Джанинни и Ческа⁸⁰. Наиболее активной оказалась система $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$ — ацетилацетонат оксиванадия; полимеризация винилхлорида протекала при температурах вплоть до —78°. Для выяснения механизма действия этого катализатора использовался кинетический метод. Было установлено, что характер зависимости величины обратной степени полимеризации от отношения: растворитель/мономер подобен соответствующей закономерности при радикальном процессе.

На основании этих результатов и исходя из величин констант сополимеризации винилхлорида и винилацетата было сделано заключение о свободнорадикальной природе процесса. Подтверждение высказываемой точки зрения авторы⁸⁰ видят также в том, что структура и свойства полимера, полученного в присутствии упомянутой каталитической системы и при радикальной полимеризации (в условиях одинаковой температуры), полностью совпадают. При проведении реакции в модельных условиях (в отсутствие мономера) отмечено образование газообразных соединений: этана и бутана, что связано с существованием свободнорадикальных стадий. Участие этильных радикалов в акте иницирования установлено также фактом образования полимера с концевыми мечеными группами при использовании меченого алюминийорганического компонента (было показано, что реакция передачи цепи на алюминийалкил не имеет места). Эффективные каталитические системы для полимеризации полярных мономеров получили Ямадзакис с сотр.^{81, 82} на основе тетрабутоксид титана в сочетании с алюминийорганическими соединениями. Последние, по своей активности, как сокомпоненты катализатора, располагаются в ряд: $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \gg \text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{AlCl}_3 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Основное внимание было уделено полимеризации винилхлорида на наиболее активной системе $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \text{—Ti}(\text{O—C}_4\text{H}_9)_4$. На основании

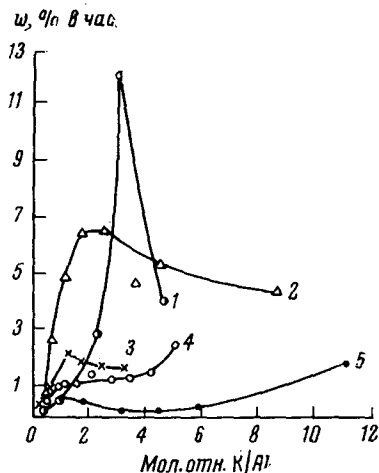


Рис. 3. Влияние природы и концентрации комплексобразующего агента (K) на скорость полимеризации винилхлорида при 40°. Система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—VCl}_3$; молярное отношение $\text{Al/V}=1,37$; 1 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 2 — тетрагидрофур; 3 — $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$; 4 — этилацетат; 5 — ацетон

Основное внимание было уделено полимеризации винилхлорида на наиболее активной системе $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5) \text{—Ti}(\text{O—C}_4\text{H}_9)_4$. На основании

отсутствия ингибирующего действия дифенилпикрилгидразила, отсутствия влияния CCl_4 как агента передачи цепи, который, однако, ускорял процесс, и отличия констант сополимеризации стирола и винилхлорида от радикальных был сделан вывод о том, что процесс под влиянием изученной системы (и подобных ей) развивается скорее по ионно-координационному механизму^{81, 82}. Со своей стороны отметим, что ряд этих фактов достаточно хорошо укладывается в представление о радикальной природе процесса или не противоречит ему. Отсутствие влияния дифенилпикрилгидразила видимо следует связать с тем, что донорноакцеп-

торное взаимодействие ($\text{>N} \rightarrow \text{Al} \leftarrow$) происходит скорее, чем реакция с участием неспаренного электрона. Кроме того, было установлено, что CCl_4 не является агентом передачи цепи при радикальной полимеризации винилхлорида⁸³.

Взаимодействие алюминийорганических соединений с CCl_4 протекает через стадию образования свободных радикалов^{84 *}, что возможно, и обуславливает ускорение полимеризации^{81, 82} в присутствии CCl_4 .

Буданова и Мазурек⁸⁸ детально исследовали кинетику полимеризации винилхлорида под влиянием $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4 - (i-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, системы, очень близкой к рассмотренным выше⁸¹⁻⁸². Они установили, что зависимость скорости полимеризации от концентрации компонентов инициирующей системы и скорость образования Ti^{3+} в модельных условиях отвечают типичной радикальной реакции при условии бимолекулярного обрыва. Зависимость обратной величины степени полимеризации от скорости процесса имеет вид, характерный для свободнорадикального инициирования. Найденное значение отношения $k_{\text{обрыва}}/k_{\text{роста}}^2$ оказалось равным величине, приведенной для случая радикального инициирования⁸⁹.

Одним из доказательств ионно-координационного процесса полимеризации винилхлорида на модифицированных катализаторах Циглера является возможность осуществления его сополимеризации с пропиленом^{82, 90}. Однако, как установили Имото с сотр.⁹¹, винилхлорид сополимеризуется с пропиленом и под влиянием радикальных инициаторов (динитрила азоизомасляной кислоты); вследствие этого сам факт образования сополимера в системе металлалкил — металлгалогенид не может быть истолкован однозначно. Можно представить, что в случае модифицированных катализаторов Циглера имеют место два процесса: один — ионно-координационный, проводящий к образованию полипропилена, и другой — радикальный с участием винилхлорида. Образование сополимера можно рассматривать как результат возникновения радикального центра на основной цепи полипропилена, который затем инициирует процесс прививки винилхлорида или рекомбинирует с растущим радикалом поливинилхлорида.

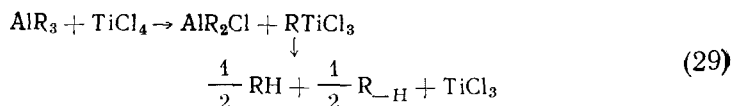
Результаты исследований полимеризации полярных мономеров под влиянием ряда модифицированных катализаторов показывают, что представление о развитии радикального процесса в этом случае является достаточно обоснованным^{54, 55, 57, 77, 79, 80, 88}.

Рассмотрим теперь вопрос о том, какие реакции между компонентами циглеровского катализатора приводят к образованию свободных радикалов. К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные по взаимодействию между компонентами инициирующих систем, эффективных при полимеризации полярных мономеров; в основном рассмот-

* Системы типа алюминийалкил — CCl_4 использовались для возбуждения полимеризации винилхлорида⁸⁵⁻⁸⁷.

рены системы сравнительно малоактивные в подобных процессах. В связи с этим приводимые далее сведения содержат элемент условности.

Реакциям между алюминийорганическими соединениями и производными титана посвящен ряд работ⁹²⁻¹⁰⁴. Скорость реакции и степень восстановления титана зависят от природы реагирующих соединений, например, взаимодействие триэтилалюминия с четыреххлористым титаном, при умеренной температуре протекает весьма быстро даже в разбавленном растворе⁹⁷. Когда концентрации AlR_3 и TiCl_4 приблизительно одинаковы, то на основании конечных продуктов взаимодействия реакция между ними может быть описана следующим образом:

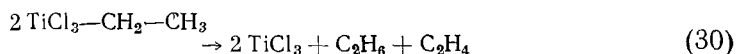


Образование газообразных соединений (метана, этана, бутана, когда R — метил или этил) связывают с распадом титанорганического производного на свободные радикалы и с последующими реакциями последних⁹²⁻⁹⁶.

Получен и исследован целый ряд алкильных производных титана*. Все они термически нестойки; наиболее устойчиво метильное производное, распад этилтитантрихлорида происходит при 20° за 24 часа¹⁰⁶.

Взаимодействие CH_3TiCl_3 с CCl_4 в присутствии металлической ртути протекает через промежуточные стадии, в которых принимают участие свободные радикалы¹⁰⁷. Установлена возможность радикальной полимеризации винилхлорида под влиянием титанорганических соединений в сочетании с CCl_4 ¹⁰⁸.

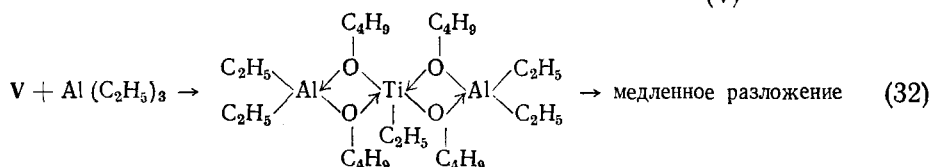
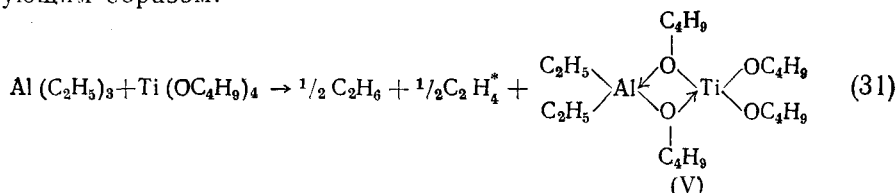
Норт¹⁰⁹ установил, что полимеризация стирола под влиянием $\text{RTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ подчиняется свободнорадикальным закономерностям. Ряд исследователей, однако, полагает, что распад титанорганических соединений происходит без образования свободных радикалов, а подчиняется зависимости, характерной для бимолекулярной реакции⁹⁸⁻¹⁰⁴. На основании изучения продуктов TiCl_4 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ Де-Врие⁹⁹ пришел к выводу, что в этом случае образование свободных радикалов не имеет места. Это заключение подтверждается экспериментальными фактами: при проведении реакции в кумоле не обнаружен дикумил (продукт рекомбинации радикалов), образующихся при отрыве водорода от кумола; при проведении реакции в дейтерированном растворителе в газообразных продуктах не обнаружен дейтерий. Напротив, взаимодействие с дейтерированным алюминийалкилом приводит к газообразным продуктам, содержание дейтерия в которых отвечает исходному. Образование наблюдаемых газообразных соединений автор⁹⁹ объясняет с позиции «согласованного» бимолекулярного взаимодействия, при котором происходит переход β-водородного атома от одной молекулы титанорганического соединения к другой:



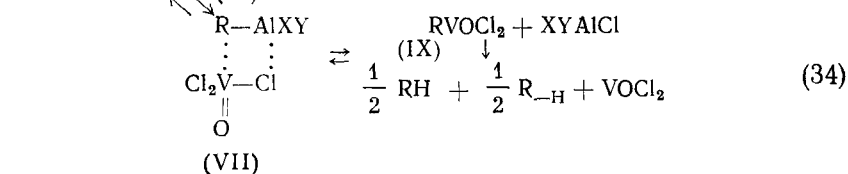
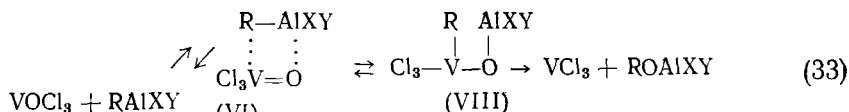
Как отмечает Де-Врие⁹⁹, подобные представления позволяют в частности понять относительную стабильность метильных производных. Шиллов с сотр.¹⁰² установили, что взаимодействие $\text{Ti}(\text{OR})_4$ с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ является двухстадийным процессом: сначала происходит быстрая реакция с выделением этана, количество которого отвечает примерно половине

* См. обзор Разуваева и Латяевой¹⁰⁵.

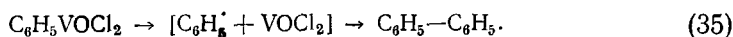
взятого $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (31), а затем медленное образование этана в результате протекания дальнейшей реакции (32). При взаимодействии указанных реагентов в дейтеротолуоле, как в первой, так и во второй порциях газа дейтерированного этана не обнаружено. Наблюдаемые факты указывают, по мнению авторов¹⁰², на отсутствие свободнорадикальных стадий, а образование газообразных продуктов является следствием внутримолекулярного диспропорционирования. Процесс описывается следующим образом:



При изучении кинетики распада CH_3TiCl_3 в CCl_4 Бестиан и Берман¹¹⁰ установили, что в этом случае происходит бимолекулярная реакция; в продуктах реакции обнаружено менее 1% CH_3Cl , что свидетельствует о незначительной доле участия в этом процессе свободных радикалов. Взаимодействие алюминийорганических соединений с производными ванадия, в частности с VOCl_3 изучено мало. Как показал Петров¹¹¹, скорость реакции VOCl_3 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ очень велика; при комнатной температуре восстановление заканчивается менее чем за 2—3 мин. Вследствие существования двух возможных направлений процесс протекает значительно сложнее, чем в случае с TiCl_4 :



Скорость реакции в том или ином направлении зависит от сравнительной вероятности образования промежуточных комплексов VI и VII и от устойчивости VIII и IX¹¹¹. В последние годы появились работы с надежным доказательством образования ванадийорганических соединений**. При изучении механизма распада фенилдиоксидованадия¹¹² было установлено, что кинетика его распада указывает на протекание мономолекулярной реакции (35)

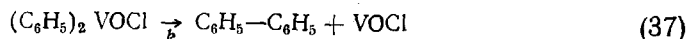
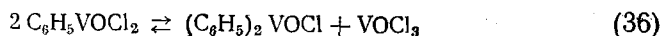


* Отсутствие этилена в выделяющемся газе объясняется возможностью его полимеризации.

** См. обзор¹⁰⁵.

Однако предположение о радикальной природе этого процесса не согласуется с отсутствием других реакций, характерных для высокоактивного фенильного радикала (например, не обнаружены продукты реакции с диметилцианометильным радикалом, не имеет места взаимодействие с CO и т. п.)

Авторы¹¹² предлагают иной механизм образования дифенила, также удовлетворяющий кинетике мономолекулярного распада:



Скорость образования дифенила:

$$V = k [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{VOCl}]$$

Из уравнения (36) константа равновесия:

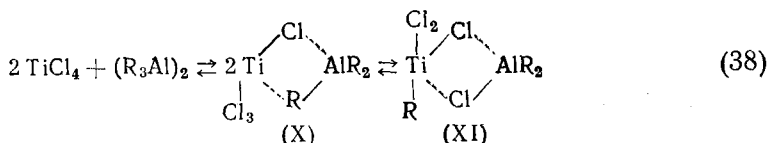
$$K = \frac{[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{VOCl}]^2}{[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{VOCl}_2]^2}$$

отсюда:

$$V = k \cdot K^{1/2} [\text{C}_6\text{H}_5\text{VOCl}_2]$$

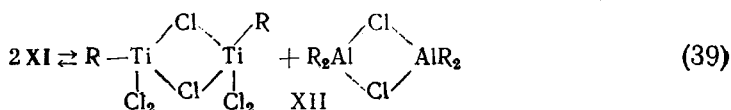
Приведенные данные показывают, что обычными приемами в ряде случаев не удалось зафиксировать образование свободных радикалов при взаимодействии между компонентами циглеровской системы в неполярных средах. На основании сопоставления данных по кинетике полимеризации винилхлорида под влиянием $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}-\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ и взаимодействия этих компонентов в модельных условиях было установлено, что доля свободнорадикальных реакций составляет около 1%⁸⁸. Этим фактом, в первую очередь, следует объяснять невозможность выделения продуктов превращения свободных радикалов, в частности, при работе с дейтерированными растворителями. Таким образом, наиболее чувствительным индикатором процессов, протекающих между компонентами катализатора, является сама полимеризация.

Попытаемся теперь несколько полнее представить реакции, которые могут иметь место при взаимодействии в каталитической системе и роль комплексообразующих агентов в этом процессе в тех случаях, когда действие последних не приводит к необратимому израсходованию металлоорганического соединения (функция полярного мономера в первую очередь также обусловлена его комплексообразующей способностью). Известно, что алюминийорганические соединения, будучи электрононедостаточными, способны образовывать димерные формы и легко участвуют в реакциях обмена радикала¹¹³⁻¹¹⁵. Можно предположить, что первой стадией реакции с металлом переменной валентности будет образование следующих ассоциатов⁹⁷:



Бимолекулярная реакция распада XI приводит к наблюдаемым газобразным соединениям R—R и RH(R_n). Другим путем превращения ас-

социата XI может быть бимолекулярная перегруппировка типа*:

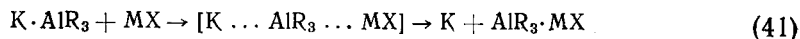


Образование свободных радикалов можно связать с мономолекулярным распадом титанорганического комплекса XII. Однако, ввиду близости образующихся радикалов, этот процесс в основном протекает как скрыторадикальный с очень малым выходом в реакционный объем свободных радикалов. Преимущественное течение реакции в сторону образования комплексов XI или XII связано со строением исходных соединений. Специфичность компонентов циглеровской системы, способных осуществить радикальную полимеризацию, заключается в том, что взаимодействие между ними приводит к образованию форм, склонных к гомолитическому распаду. В этой связи можно отметить, что стабильность титанорганических соединений зависит от природы R и X (в соединениях типа $\text{R}_n\text{TiX}_{4-n}$) и увеличивается в ряду: инденил > α -нафтил > фенил > *p*-анизил > ацетиленил > метил > бутил. С другой стороны, устойчивость увеличивается, если группа X обладает оптимальной электроотрицательностью не столь большой, как в случае фтора, но и не меньшей, чем у алкоксигруппы¹¹⁶⁻¹¹⁷.

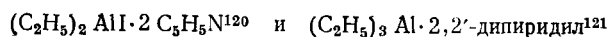
Роль комплексообразующих агентов сводится, прежде всего, к тому, что они, насыщая электронную недостаточность металлалкила и металла переменной валентности, замедляют их последующее взаимодействие друг с другом, вследствие чего для быстрореагирующих компонентов возникает возможность генерирования радикалов во времени. Вопрос о том, как в присутствии комплексообразующего агента реализуется дальнейшее взаимодействие между компонентами катализатора, т. е. каковы движущие силы этого процесса, — остается недостаточно понятным. Можно представить два пути: по одному из них реакция протекает через незакомплексованные формы вследствие существования следующих равновесий:



т. е. функция комплексообразующего соединения сводится к уменьшению концентрации реагирующих соединений. Подобное течение процесса установлено при изучении кинетики взаимодействия $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ в присутствии этилацетата¹¹⁸. Другая возможность заключается в протекании реакции в комплексе с вытеснением одного электронодонорного соединения другим¹¹⁹, например



Существование пятикоординационного алюминия с несомненностью установлено недавно на основании выделенных и охарактеризованных комплексов состава:



Этими реакциями не ограничивается роль комплексообразующих со-

* Отсутствие сигнала ЭПР при изучении осадков, содержащих трехвалентный титан, дало основание предположить существование димерных форм у титангалогенидов¹⁰⁰.

единений. Ассоциаты, образовавшиеся в соответствии с уравнениями (38—39), также будут испытывать на себе влияние полярного агента, причем в большей мере это, видимо, следует отнести к комплексам, содержащим только $Ti(XII)$. Есть основание полагать, что в этом случае скрыто радикальные реакции переходят в истиннорадикальные. Как показали Бестиан и Берман¹¹⁰, проведение распада CH_3TiCl_3 в среде эфира меняет кинетику этого процесса и характер образующихся продуктов. Чрезвычайно возрастает скорость распада, а временная зависимость подчиняется закономерности не бимолекулярной, а мономолекулярной реакции. Наблюдаемое явление авторы связывают с разрыхлением в этих условиях связи TiR , что приводит в конечном итоге к ее гомолитическому распаду: выход этана составляет 28%, тогда как в отсутствие эфира его количество ничтожно.

Распад $C_5H_5VOCl_2$ в присутствии тетрагидрофурана, ацетонитрила, дибутилового эфира Шилов с сотр.¹²² трактуют как свободнорадикальный процесс, происходящий в результате увеличения специфической сольватации образующего $VOCl_2$ по сравнению с исходным соединением. Детальное исследование кинетики взаимодействия $Al(i-C_4H_9)_2Cl$ с $Ti(OC_4H_9)_4$, в присутствии этилацетата проведено Будановой и Мазуреком¹¹⁸. Ими показано, что роль комплексообразующего агента в области концентраций более высоких, чем концентрация алюминийорганического соединения, не ограничивается только взаимодействием с исходным металалкилом. В этом случае имеет место изменение порядков реакции по компонентам иницирующей системы, соответствующее переходу от бимолекулярного к мономолекулярному распаду промежуточнообразующегося комплекса алкилпроизводного четырехвалентного титана с генерированием свободных радикалов.

Изложенные представления в химизме образования свободных радикалов и о роли комплексообразующих соединений носят в значительной степени предположительный характер.

Тем не менее, они позволяют понять, в чем кроется причина различия ионно-координационной полимеризации и процесса полимеризации полярных мономеров. Последний осуществляет не конечный продукт реакции MR_n-MX_m , а нестойкие промежуточные соединения, образующиеся в ходе этой реакции.

В настоящее время общепринято представление о том, что в случае ионно-координационной полимеризации акту роста предшествует координация двойной связи мономера с незаполненными орбитами металла переменной валентности. Как показано на примере $TiCl_4$ в случае полярных мономеров, в которых гетероатом находится в β -положении к двойной связи, предпочтительным местом координации являются полярные группы¹²³. В какой мере подобное представление справедливо и для случая трехвалентного титана (или для других металлов в низшем состоянии валентности) — остается в настоящее время неясным. Вследствие этого хотелось бы отметить, что приведенные литературные данные, свидетельствуя о развитии радикального процесса полимеризации полярных мономеров под влиянием катализаторов типа Циглера, тем не менее не исключают возможности того, что в особых условиях может быть осуществлена и ионно-координационная полимеризация этого класса мономеров.

* * *

За время подготовки рукописи к печати появились новые литературные данные, которыми целесообразно дополнить соответствующие разделы обзора.

1. Вопрос о том, происходит ли реакция превращения пероксисбор-органического соединения в алкоксисборорганическое внутри- или межмолекулярным путем ²²⁻²⁷, детально рассмотрел Мирвис ¹²⁴.

2. С представлениями, изложенными в ³⁴, интересно сопоставить результаты работы ¹²⁵, где изучена полимеризация винилхлорида под влиянием $V(C_4H_9)_3-O_2$ и показано, что брутто-энергия активации полимеризации меняется от 11 до 6,5 ккал/моль в интервалах $0 \div -30^\circ$ и $-40 \div -70^\circ$ соответственно. По мнению авторов ¹²⁵, наблюдаемый эффект свидетельствует о сосуществовании в подобных условиях нескольких типов иницирующих систем, что приводит к изменению энергии активации реакции иницирования, и соответственно, брутто-энергии процесса.

3. Как установлено ¹²⁶, взаимодействие $AlPh_3$ с бензофеноном в модельных условиях сопровождается образованием свободных радикалов. Это связано с легкостью гомолиза аддукта $(Ph_3COAlPh_2)_2$, а не с одноэлектронным переходом, предполагаемым ¹⁷ для кадмийорганических соединений.

4. Нам представляется уместным привести также сведения об очень интересной системе, полученной сочетанием алюминийалкила с динитриломазоизомасляной кислоты (динизом)* ¹²⁷ и сопоставить результаты с данными работ ⁴²⁻⁴⁸. Как показано ¹²⁷, изученные системы $(AlR_3 - \text{диниз})$ или $AlR_2Cl - \text{диниз}$ способны вызывать радикальную полимеризацию винилхлорида и стирола (но не метилметакрилата) при более низкой температуре, чем это имеет место при распаде самого диниза. Природа идентифицированных с помощью ЭПР радикалов (этильный и диметилцианометильный) свидетельствует об участии обоих компонентов системы в генерировании свободных радикалов. Авторы ¹²⁷ связывают наблюдаемые факты с образованием комплекса $AlR_3 - \text{диниз}$ (по нитрильной группе последнего), в котором облегчен радикальный распад.

5. В дополнение к ⁵⁸⁻⁵⁹, в ¹²⁸ полимеризация метилметакрилата на каталитической системе $Al(C_2H_5)_3-Ti(OC_4H_9)_4$ также рассматривается как каталитический процесс.

6. Развивая свои исследования ⁸¹⁻⁸², Ямадзаки с сотр. ¹²⁹ исследовали полимеризацию дейтерированного винилхлорида на системе $Al(C_2H_5)Cl_2-Ti(OR)_4$ и установили наличие алкильных концевых групп. Это дало основание авторам полагать, что процесс иницирования, возможно, реализуется как радикальный. Как, однако, осуществляется стадия роста, остается, по их мнению, неясным.

7. К ^{80, 88} примыкает работа ¹³⁰, в которой сделан вывод о радикальной природе процесса полимеризации винилхлорида под действием системы $TiCl_4-AlEt_2OEt$ — диоксан (на основании полученных кинетических закономерностей и установленных констант сополимеризации винилхлорид — стирол).

8. Представления, высказанные в ^{82, 90, 91}, можно дополнить результатами работы ¹³¹, в которой показано, что в зависимости от состава катализатора $TiCl_x(OC_4H_9)_{4-x}-AlCl_y(C_2H_5)_{3-y}$ (где $x=0-4$, $y=0-2$) константы сополимеризации винилхлорид — пропилен могут отвечать либо радикальному, либо ионно-координационному процессу. Авторы ¹³¹ полагают, что этот факт следует связать с возможностью самого винилхлорида полимеризоваться по тому или иному механизму.

9. В соответствии с результатами ¹¹⁰, в работе ¹³² показано, что распад CH_3-TiCl_3 в ТГФ протекает гомолитически. Образование радика-

* Это первый случай, свидетельствующий о возможности каталитического влияния на скорость распада диниза.

ла CH_3 подтверждено наличием в реакционной смеси CH_3D при проведении реакции в дейтеротолуоле.

10. Влияние комплексообразующих добавок на характер распада металлоорганических соединений переменной валентности, установленное в модельных условиях ^{110, 122, 132}, интересно сопоставить с фактами, полученными в процессе полимеризации. Так, показано ¹³³, что при сополимеризации этилена с винилхлоридом на каталитической системе $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{Ti}(\text{OR})_4$ добавление электронодоноров (ТГФ, пиридин, диэтиловый эфир, диэтиламин), приводит к образованию сополимеров, структура которых полностью отвечает таковой, полученной в условиях радикального процесса ¹³⁴.

11. Принципиально новый путь для осуществления ионно-координационной полимеризации полярных мономеров на катализаторах типа Циглера предложен Джаннини с сотр. ¹³⁵. Суть его заключается в том, что в реакции используются момеры либо со стерически затрудненными (для реакций с катализатором) функциональными группами, либо момеры с пониженной электронодонорной способностью (последнее достигается предварительным комплексованием с металлоорганическим соединением или использованием мономеров содержащих связи $\text{O}-\text{Si}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 906.
2. N. Zutty, F. Welch, J. Polymer Sci., **43**, 445 (1960).
3. D. Schultz, Там же, В-1, 613 (1963).
4. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 721.
5. J. Furukawa, T. Tsuruta, J. Polymer Sci., **28**, 227 (1958).
6. N. Ashikari, A. Nishimura, Там же, **31**, 249 (1958).
7. M. Ichii, J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., **65**, 458 (1962).
8. G. Talamini, G. Vidotto, Makromol. Chem., **50**, 129 (1961).
9. К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, А. И. Граевский, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., **6**, 269 (1964).
10. K. Fujii, T. Eguchi, M. Matsumoto и др., Chem. High Pol. Japan, **16**, 519 (1959).
11. K. Nogo, H. Kawazura, J. Polymer Sci., **45**, 264 (1960).
12. H. Kawakami, N. Mori и др., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 68 (1963).
13. J. Furukawa, T. Tsuruta, Makromol. Chem., **31**, 122 (1959).
14. F. Welch, J. Polymer Sci., **61**, 243 (1962).
15. J. Furukawa, T. Tsuruta и др., Там же, **40**, 237 (1959).
16. J. Ogata, J. Minoura, J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 1707, 1710, 1714 (1963).
17. J. Furukawa, T. Tsuruta и др., Makromol. Chem., **30**, 109 (1959).
18. J. Fordham, G. Sturm, J. Polymer Sci., **33**, 504 (1958).
19. J. Manson, H. Wexler и др., Rubber Plast. Age, **42**, 99 (1961).
20. J. Manson, H. Wexler, J. Polymer Sci., **A-3**, 2903 (1965).
21. G. Sosnowsky, J. Braun, Chem. Rev., **66**, 529 (1966).
22. H. Hock, H. Kropf и др., Angew. Chem., **71**, 541 (1959).
23. S. Mirviss, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3051 (1961).
24. Г. А. Разуваев, Е. В. Митрофанова, Г. Г. Петухов, ЖОХ, **31**, 2343 (1961).
25. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, Там же, **32**, 1006 (1962).
26. A. Davies, D. Hagen и др., J. Chem. Soc., 1960, 1040.
27. A. Davies, C. Hall, Там же, 1963, 1192.
28. M. Abraham, A. Davies, Там же, 1959, 429.
29. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер, ДАН, **152**, 114 (1963).
30. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер, В. Н. Захарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1555.
31. Y. Nakayama, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromol. Chem., **40**, 79 (1960).
32. N. Zutty, F. Welch, J. Org. Chem., **25**, 861 (1960).
33. C. Bawn, D. Margarison и др., Proc. Chem., Soc., 1959, 397.

34. R. Hansen, J. Polymer Sci., **A-2**, 4215 (1964).
35. J. Sangalov, K. Minsker, G. Razuvaev, Plaste u. Kautschuk, **10**, 464 (1963).
36. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966, стр. 124.
37. R. Hansen, R. Hamann, J. Phys. Chem., **67**, 2868 (1963).
38. G. Coates, Organometallic compounds, London, 1960, стр. 67.
39. К. С. Минскер, А. И. Граевский, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1483.
40. P. Allen, A. Moody, Makromol. Chem., **81**, 234 (1965).
41. T. Fox, B. Faggett, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1768 (1958).
42. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, П. И. Долгопольская, Л. И. Веселова, Высокомолек. соед., **6**, 412 (1964).
43. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Там же, **6**, 1035 (1964).
44. Е. Б. Миловская, Л. В. Замойская, Там же, **7**, 670 (1965).
45. Е. Б. Миловская, Т. Г. Журавлева, Там же, **9A**, 1128 (1967).
46. Е. Б. Миловская, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1093.
47. E. Milovskaja, T. Zhuravleva, L. Zamojskaj, J. Polymer Sci., **C-16**, 899 (1967).
48. Е. Л. Копп, Е. Б. Миловская, Тезисы XIV конф. ИВС АН СССР, 1967, стр. 20.
49. А. И. Граевский, Кандид. диссерт., ИВС АН СССР, Л., 1962, стр. 65.
50. Е. Б. Миловская, Тезисы XIII конф. ИВС АН СССР, 1966, стр. 26.
51. С. Ф. Жильцов, В. А. Соколова, Г. А. Воскобойник, А. В. Рябов, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., **9A**, 509 (1967).
52. Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков и др., ЖОХ, **36**, 258 (1966).
53. Т. М. Гриценко, В. С. Якубович, В. И. Карцовник, Высокомолек. соед., **2**, 1122 (1960).
54. S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromol. Chem., **49**, 13 (1961).
55. J. Furukawa, T. Tsuruta, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **65**, 74 (1962).
56. K. Fujii, T. Eguchi, M. Matsumoto, Chem. High. Pol. Japan, **16**, 516 (1959).
57. S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **64**, 492 (1961).
58. H. Abe, K. Imai, M. Matsumoto, J. Polymer Sci., **B-3**, 1053 (1965).
59. H. Abe, K. Imai, M. Matsumoto, Там же, **B-4**, 589 (1966).
60. L. Anand, A. Deshpande, S. Kapur, Chem. a. Ind. **1966**, 1457.
61. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры. ИЛ, М., 1962, стр. 237.
62. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 658.
63. О. Бокман, Химия и технол. полимеров, **1966**, № 6, 105.
64. А. Г. Позамантир, М. Л. Генусов, ЖОХ, **32**, 1175 (1962).
65. Е. Б. Миловская, Б. А. Долгопосок, П. И. Долгопольская, Высокомолек. соед., **4**, 1503 (1962).
66. J. Collete, J. Org. Chem., **28**, 2489 (1963).
67. В. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. И. Борт, Высокомол. соед., **1**, 1403 (1959).
68. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. И. Граевский и др., Там же, **5**, 1030 (1963).
69. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, ДАН, **154**, 1398 (1964).
70. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер и др., Высокомол. соед., **7**, 1364 (1965).
71. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева и др., Там же, **1**, 1691 (1959).
72. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева и др., Там же, **2**, 404 (1960).
73. O. Böckman, J. Polymer Sci., **A-3**, 3399 (1965).
74. G. Burnett, F. Ross, J. Polymer Sci., **5A-1**, 1467 (1967).
75. N. Ashikari, Chem. High Pol. Japan, **19**, 728 (1962).
76. N. Ashikari, Vinul Japan, **3**, 32 (1963).
77. N. Ashikari, Rev. Electr. Comm. Lab., **12**, 570 (1964).
78. А. И. Граевский, см. ⁴⁹, стр. 103.
79. W. Baker, J. Polymer Sci., **42**, 578 (1960).
80. J. Giannini, S. Ceska, Chim. e. ind., **44**, 371 (1962).
81. N. Yamazaki, K. Sasaki, и др., J. Polymer Sci., **B-2**, 487 (1964).
82. N. Yamazaki, M. Aridomi, Internat. Symp. Macromol. Chem., Tokyo — Kyoto, 1966, препр. 3-1-09.

83. M. Kolinsky, M. Ryska, D. Lim, Там же, препр. 1-1-03.
84. H. Reinheckel, *Tetrahedron Letters*, 1966, 1939.
85. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, ДАН, **158**, 170 (1964).
86. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, Там же, **160**, 143 (1965).
87. D. Breslow, D. Christman и др., *J. Appl. Pol. Sci.*, **11**, 73 (1967).
88. Г. П. Буданова, В. В. Мазурек, *Высокомолекулярные соединения*, **9A**, 2393 (1967).
89. M. Bengough, R. Thomson, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1735 (1965).
90. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. И. Граевский и др., ДАН, **160**, 1093 (1965).
91. K. Matsuoka, K. Takemoto, M. Imoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **68**, 1941 (1965).
92. M. Cooper, J. Rose, *J. Chem. Soc.*, 1959, 795.
93. A. Malatesta, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1176 (1959).
94. А. Г. Позамантир, А. А. Коротков, И. С. Лишанский, *Высокомолекулярные соединения*, **1**, 1208 (1959).
95. R. Kern, H. Hurst, *J. Polymer Sci.*, **44**, 272 (1960).
96. E. Arleman, J. Jong, *Rec. trav. chim.*, **79**, 910, 1319 (1960).
97. М. Купер, *Химия и технол. полимеров*, **1962**, № 10, 4.
98. C. Eden, H. Feilchenfeld, *Tetrahedron*, **18**, 233 (1962).
99. H. de Vries, *Rec. trav. chim.*, **80**, 866 (1961).
100. E. Adema, H. Bartelink, Там же, **80**, 173 (1961).
101. А. К. Зефирова, А. Е. Шилов, ДАН, **136**, 599 (1961).
102. Т. С. Джабиев, Р. Д. Сабирова, А. Е. Шилов, *Кинетика и катализ*, **5**, 441 (1964).
103. P. Moyer, *J. Polymer Sci.*, **A-3**, 199 (1965).
104. A. Rodriguez, H. Van-Looy, J. Cabant, Там же, **4A-1**, 1905, 1917 (1966).
105. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, *Усп. химии*, **34**, 585 (1965).
106. C. Bawn, J. Gladstone, *Proc. Chem. Soc.*, 1959, 227.
107. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, ДАН, **150**, 325 (1963).
108. К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, Г. А. Разуваев, *J. Polymer Sci.*, **C-16**, 1489 (1967).
109. A. North, *Proc. Roy. Soc.*, **A-254**, 408 (1960).
110. C. Beerman, H. Bestian, *Angew. Chem.*, **19**, 618 (1959).
111. Г. Н. Петров, Кандид. диссерт., ИВС АН СССР, Л., 1964, стр. 47.
112. W. Carrick, W. Reichle и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3887 (1960).
113. K. Ziegler, N. Kroll и др., *Lieb. Ann.*, **629**, 53 (1960).
114. R. Köster, G. Bruno, Там же, **629**, 94 (1960).
115. E. Hoffman, Там же, **629**, 104 (1960).
116. D. Herman, W. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3877, 3882 (1953).
117. Ю. Рохов, Д. Херд, Р. Льюис, *Химия металлоорганических соединений*, ИЛ, М., 1963, стр. 254.
118. Г. П. Буданова, В. В. Мазурек, см. ⁴⁸, стр. 20.
119. T. Mole, *Austral. J. Chem.*, **16**, 801 (1963).
120. K. Thiele, M. Müller и др., *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **349**, 33 (1967).
121. C. Smith, M. Wallbridge, *J. Chem. Soc.*, 1967, 7.
122. Ф. С. Дьячковский, Н. Е. Хрущ, А. Е. Шилов, *Кинетика и катализ*, **8**, 1230 (1967).
123. Е. Н. Харламова, Е. Н. Гурьянова, И. А. Словохотова, *ЖОХ*, **37**, 303 (1967).
124. S. Mirviss, *J. Org. Chem.*, **32**, 1731 (1967).
125. M. Bednarec, M. Kolinsky и др., *Coll.*, **32**, 1575 (1967).
126. C. Harris, T. Mole и др., *Tetrahedron Letters*, 1966, 4195.
127. T. Hirano, T. Miki и др., *Makromol. Chem.*, **104**, 230 (1967).
128. M. Koida, K. Limura и др., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **70**, 1224 (1967).
129. N. Yamazaki, S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, **C-22**, 75, (1968).
130. J. Ulbricht, J. Gieseemann и др., *Angew. Makromol. Chem.*, **3**, 69 (1968).
131. N. Yamazaki, M. Aridomi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **70**, 1989 (1967).
132. Ф. С. Дьячковский, Н. Е. Хрущ, А. Е. Шилов, *Кинетика и катализ*, **9**, 1009 (1968).
133. A. Misono, Y. Uchida, *J. Polymer Sci.*, **5B**, 401 (1967).
134. A. Misono, Y. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2458 (1966).
135. G. Giannini, G. Brückner и др., *J. Polymer Sci.*, **5B**, 527 (1967).