

УДК 541.128+541.64

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ
НА ОСНОВЕ ДАННЫХ О ЧИСЛЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
И КОНСТАНТАХ СКОРОСТЕЙ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ**

В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, Ю. И. Ермаков

Рассмотрены новые данные о числе активных центров и константах скоростей отдельных стадий при катализитической полимеризации олефинов в присутствии двухкомпонентных катализаторов, полученные с помощью метода избирательных радиоактивных ингибиторов. На основе этих данных, а также результатов исследования одноэлементных металлорганических катализаторов и квантово-химических исследований реакции роста рассмотрены некоторые общие аспекты механизма катализитической полимеризации олефинов.

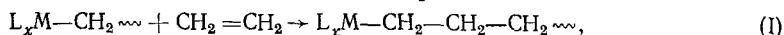
Библиография — 102 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2213
II. Определение числа центров роста с применением избирательных радиоактивных ингибиторов	2214
III. Число центров роста и константы скорости роста для катализаторов на основе хлоридов титана	2218
IV. Механизм реакции роста	2224
V. Реакции переноса полимерной цепи	2234
VI. Заключение	2237

I. ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных проблем, возникающих при исследовании кинетики и механизма катализитической полимеризации,— определение числа активных центров (АЦ). Под активным центром (центром роста) понимается соединение переходного металла, содержащее алкильную σ -связь металл—углерод, по которой протекает встраивание мономера путем повторяющихся актов присоединения мономера по этой связи:



где M — металл, L_x — лиганды, $\text{CH}_2\sim\sim$ — полимерная цепь.

В случае твердых катализаторов активный центр — поверхностное металлорганическое соединение. Сведения о влиянии состава и условий приготовления катализаторов, условий полимеризации и природы мономера на число и реакционную способность АЦ являются основой для изучения процессов формирования АЦ, их состава и механизма полимеризации.

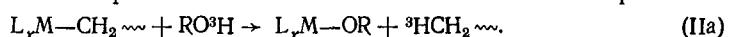
Сложность задачи определения числа АЦ связана с тем, что эта величина составляет, как правило, небольшую долю от общего числа атомов переходного металла катализатора. Исследования по определению числа АЦ при катализитической полимеризации олефинов были начаты Натта^{1,2}, Шеном³, Фельдманом и Перри⁴. В дальнейшем этому вопросу было посвящено много работ, которые рассмотрены в ряде обзоров⁵⁻⁹. Наибольшие трудности при определении числа АЦ возникают при полимеризации на двухкомпонентных катализаторах Циглера — Натта,

так как в данном случае в реакционной среде наряду с активными связями титан — полимер присутствуют неактивные связи алюминий — полимер, образующиеся в результате переноса полимерной цепи с алюминийорганическим соединением. В связи с этим для определения числа АЦ в случае двухкомпонентных систем в^{10, 11} предложено использовать радиоактивные ингибиторы избирательного действия, которые подобно олефину взаимодействуют с активной связью переходный металл — полимер и не взаимодействуют с алюминийполимерными связями. Такой подход к определению числа АЦ использован в последнее время для исследования каталитических систем на основе хлоридов титана. При этом получен ряд новых данных о влиянии состава катализатора и условий полимеризации на число АЦ и константы скоростей отдельных стадий; эти данные наряду с результатами исследования механизма полимеризации в присутствии однокомпонентных металлогорганических катализаторов и индивидуальных алюминийорганических соединений и квантовохимических исследований механизма реакции роста позволяют рассмотреть некоторые общие аспекты механизма реакции роста при каталитической полимеризации.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ЦЕНТРОВ РОСТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИЗБИРАТЕЛЬНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ

1. Общие замечания о методе

Определение числа АЦ методом радиоактивных ингибиторов основано на введении радиоактивной метки в растущую полимерную цепь при взаимодействии ингибитора с активной связью металла — полимер:



Расчеты числа АЦ (c_p , моль/моль переходного металла) и константы скорости роста (k_p) проводятся по следующим уравнениям:

$$c_p = Ag/aQ, \quad (1)$$

$$k_p = v/3,6c_p c_m M, \quad (2)$$

где A — радиоактивность полимера, кюри/г; g — количество полимера, г; a — количество катализатора, моль переходного металла; Q — удельная радиоактивность ингибитора, кюри/моль; k_p — константа скорости роста, л/моль·сек; v — скорость полимеризации в момент введения ингибитора, г/ммоль переходного металла·час; c_m — концентрация мономера, моль/л; M — молекулярная масса мономера.

Основными критериями количественного определения c_p являются: 1) сходимость значений c_p и k_p при использовании различных ингибиторов, взаимодействующих с активной связью металла — полимер по различным механизмам; 2) независимость определяемой величины k_p в случае одного и того же ингибитора от условий обрыва полимеризации, например, от концентрации и удельной радиоактивности ингибитора, времени выдержки его в реакционной среде после прекращения полимеризации, скорости полимеризации в момент введения ингибитора и др.

В качестве избирательных ингибиторов предложено использовать ^{14}CO и $^{14}CO_2$ ^{10, 11}. Меченая двуокись углерода может служить для определения числа активных связей (например, Ti—C) в присутствии галогензамещенных алюминийорганических соединений:

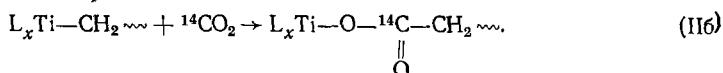


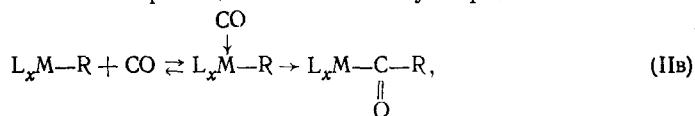
ТАБЛИЦА 1

Значения c_p и k_p при полимеризации этилена на $TiCl_2$ при $75^\circ C$
и $c_m = 0,33$ моль/л (время выдержки ^{14}CO в реакционной среде 20 мин)

Ингибитор	Q , мкюри/моль	c_p , моль/ моль Ti	v , с/ммоль Ti, час	$10^4 c_p$, моль/моль Ti	$10^{-4} k_p$, л/моль·с	Ссылки
^{14}CO	1210	0,01	9,2	2,3	1,2	10
$^{14}CO_2$	2760	0,04	14,5	3,4	1,25	10,16
$^{14}C_3H_7I$	450	0,85	7,5	2,2	1,0	10,15
$^{35}SO_2$	2230	0,02	20	4,5	1,35	16
CH_3O^3N	2680	0,14	37	3,6	31	16

Обозначения: Q — удельная активность ингибитора, c_p — концентрация ингибитора, v — кинетический изотопный эффект.

Известно, что в отличие от триалкильных производных алюминия CO_2 не взаимодействует со связью Al—C, если у атома алюминия хотя бы одна алкильная группа замещена на галоген¹². Применение ^{14}CO в качестве избирательного ингибитора основано на известной реакции внедрения окиси углерода по связи переходный металл — углерод¹³:



причем эта реакция протекает через предварительную координацию CO на ионе переходного металла, подобно тому как это предполагается для олефина в реакции роста полимерной цепи¹⁴.

2. Применение радиоактивных ингибиторов для однокомпонентных катализаторов

Возможность применения ^{14}CO и $^{14}CO_2$ для количественного определения c_p была проверена^{10, 14, 16} на однокомпонентном катализаторе $TiCl_2$, активном без алюминийорганического сокатализатора. Значения константы скорости роста при полимеризации этилена на $TiCl_2$, определен-

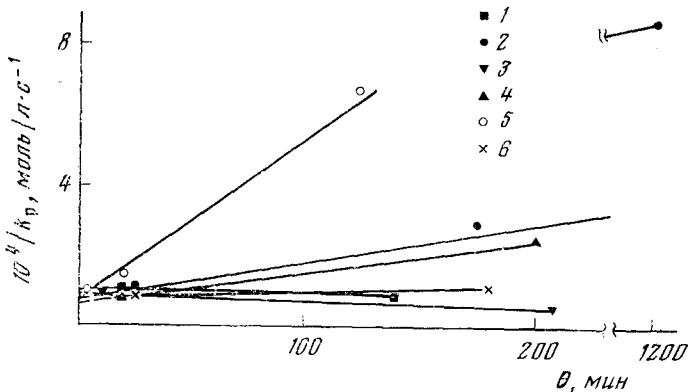
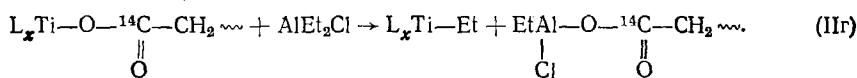


Рис. 1. Зависимость расчетной величины $1/k_p$ от времени выдержки ингибиторов различного типа в реакционной среде после прекращения полимеризации, $75^\circ C$; $[C_2H_4] = 0,33$ моль/л¹⁸; 1, 2, 3 — катализатор $TiCl_2$; 4, 5, 6 — катализатор $TiCl_2 + AlEt_2Cl$ ($Al/Ti = 1$); 1, 4 — $^{14}CO_2$; 2, 5 — ^{14}CO ; 3, 6 — $^{35}SO_2$, величина $1/k_p$ пропорциональна числу радиоактивных меток в полимере

ные с помощью различных ингибиторов, близки между собой (табл. 1). Более удобным ингибитором для данной катализитической системы является $^{14}\text{CO}_2$, так как по сравнению с ^{14}CO в этом случае отсутствует накопление меток в полимере со временем выдержки ингибитора в реакционной среде (рис. 1). Данные о количественном характере взаимодействия $^{14}\text{CO}_2$ с центром роста в случае полимеризации этилена на TiCl_2 были получены¹⁶ в опытах, в которых изменялись условия обрыва полимеризации (концентрация ингибитора, его удельная радиоактивность, скорость полимеризации в момент обрыва, выход полимера и т. д.).

3. Применение избирательных ингибиторов для двухкомпонентных катализаторов

Возможность определения c_p с помощью ^{14}CO и $^{14}\text{CO}_2$ в присутствии алюминийорганических соединений изучена предварительно на катализитической системе $\text{TiCl}_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ ^{9, 10}. С увеличением времени выдержки этих ингибиторов в реакционной среде после прекращения полимеризации наблюдается увеличение числа меток в полимере и, следовательно, уменьшение рассчитываемой величины k_p (рис. 1). Увеличение числа меток в системе $\text{TiCl}_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl} + ^{14}\text{CO}_2$ (рис. 1, кривая 4) может объясняться, по-видимому, процессом регенерации активного центра алюминийорганическим соединением:



На участие AlEt_2Cl в этом процессе указывает тот факт, что в системе $\text{TiCl}_2 + ^{14}\text{CO}_2$ (в отсутствие AlEt_2Cl) число меток в полимере практически не зависит от времени пребывания $^{14}\text{CO}_2$ в реакционной среде (см. рис. 1, кривая 1).

В случае системы $\text{TiCl}_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl} + ^{14}\text{CO}$ увеличение числа меток в полимере со временем выдержки ^{14}CO (рис. 1) может быть связано (помимо реакции, аналогичной (II г)) с процессом медленной сополимеризации окиси углерода с олефином. Возможность такой реакции показана при полимеризации этилена на однокомпонентном катализаторе TiCl_2 , для которого отсутствует реакция (II г). При этом найдено, что при достаточно большом времени выдержки ^{14}CO (более 20 мин) число меток в полимере превышает число центров роста, определяемое при использовании других ингибиторов¹⁴.

Возможность количественного определения числа центров роста с помощью ^{14}CO детально проверена на катализитических системах $\text{TiCl}_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ ¹⁰ и $\text{TiCl}_3 \cdot 0,3\text{AlCl}_3 + \text{AlEt}_3$ ¹⁷ при полимеризации этилена и $\text{TiCl}_3 \cdot 0,3\text{AlCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ ^{11, 17, 18} при полимеризации пропилена. При этом получены следующие данные.

1) Характер изменения числа меток в полимере со временем выдержки ^{14}CO после прекращения полимеризации указывает на резкое изменение скорости накопления меток в первые минуты после обрыва полимеризации (рис. 2)¹⁸. По-видимому, сначала происходит достаточно быстро внедрение первой молекулы ^{14}CO по $\text{Ti}-\text{C}$ -связи, затем наблюдается медленный процесс увеличения числа меток в полимере благодаря сополимеризации ^{14}CO с олефином. Следует отметить, что процессы накопления меток в полимере со временем выдержки при использовании как ^{14}CO , так и $^{14}\text{CO}_2$, являются достаточно медленными. Экстраполяция числа меток к начальному моменту времени, когда влияние побочных процессов, приводящих к накоплению радиоактивности, сведено до ми-

нимума, показывает (рис. 1), что независимо от используемого ингибитора величина k_p при полимеризации этилена на $TiCl_2$ находится в достаточно узком интервале значений $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^4$ л/моль·сек.

2) Внедрение ^{14}CO по Ti—C-связи является необратимым процессом (реакция декарбоксилирования не протекает). На это указывает факт сохранения числа меток в полимере после удаления ^{14}CO из реакционной среды, несмотря на восстановление активности каталитической системы при этом¹⁸.

3) Процесс сополимеризации может быть прекращен введением фосфина в реакционную среду. Величина k_p , определенная по числу меток

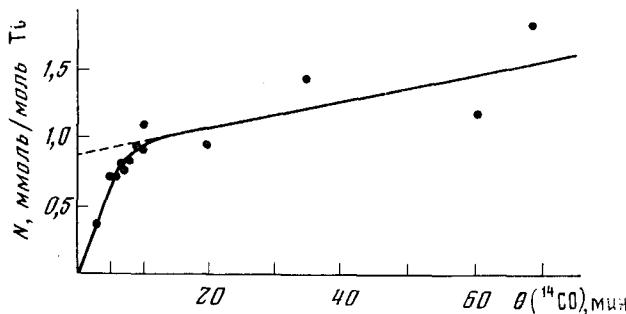


Рис. 2. Зависимость числа меток (N) в неатактическом полипропилене от времени выдержки ^{14}CO в реакционной среде после прекращения полимеризации¹⁸, катализатор $\delta\text{-TiCl}_3 \times 0,3\text{AlCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$, 70°C , $[Ti] = 1\text{--}2$ моль/л, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 3$ моль/л, $[\text{C}_3\text{H}_6] = 1$ моль/л, мольное отношение $^{14}CO/Ti = 0,5\text{--}1,0$

в опытах с введением RH_3 при длительной выдержке смеси $^{14}CO + RH_3$ в реакционной среде, близка к значению k_p , найденному при небольшом времени выдержки ^{14}CO ¹¹.

4) Величина k_p , рассчитанная по числу меток при короткой выдержке ^{14}CO , не зависит от условий обрыва полимеризации — концентрации ингибитора, выхода полимера, поверхностной концентрации центров роста и др.¹⁷.

5) Как и для катализаторов на основе $TiCl_2$, величина k_p , найденная с применением ^{14}CO для системы $TiCl_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{C}_3\text{H}_6$, близка к значению k_p , определенному с другим ингибитором — $^{14}CO_2$ ¹¹.

Таким образом, количественное определение c_p и k_p при полимеризации олефинов в присутствии двухкомпонентных катализаторов возможно с применением избирательных ингибиторов ^{14}CO и $^{14}CO_2$. Более предпочтительным является использование ^{14}CO , так как $^{14}CO_2$ является менее эффективным (при одинаковых концентрациях) ингибитором, чем ^{14}CO , и может применяться только в случае двухкомпонентных систем, содержащих галогензамещенный сокатализатор.

4. Об использовании спирта RO^3H в качестве ингибитора

Применение в качестве ингибитора спирта RO^3H для двухкомпонентных катализаторов, как отмечалось ранее¹⁹, возможно с учетом следующих обстоятельств. Во-первых, в случае нестационарной кинетики полимеризации, когда величина c_p меняется со временем процесса, определение числа центров роста необходимо проводить по зависимости общего числа связей металл — полимер от выхода полимера, но не от

ТАБЛИЦА 2

Величины v_{\max} , c_p^{\max} и k_p для «массивных» и нанесенных катализаторов на основе хлоридов титана

Катализатор	Сокатализатор (3–10 моль/л)	v_{\max}	$c_p^{\max} \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^{-2}$, л/моль·с
		г полимера моль Ті час·атм	моль моль Ті	
Полимеризация этилена, 75° С				
TiCl ₂	—	8,0	1,1	120 ^{10, 18}
TiCl ₂	AlEt ₂ Cl	5,5	0,75	120 ¹⁰
α -TiCl ₃	AlEt ₃	35,0	4,0	140 ¹⁷
δ -TiCl ₃ ·0,3 AlCl ₃	AlEt ₃	72,0	9,7	120 ¹⁷
δ -TiCl ₃ ·0,3 AlCl ₃	Al (изо-Bu) ₃	96,0	11,2	140 ¹⁷
TiCl ₃ на SiO ₂	AlEt ₃	960	110	140 ²³
α -TiCl ₃ ·0,5 AlCl ₃ на полиэтилене	AlEt ₃	720	89	130 ²³
TiCl ₄ на R _x MgCl _y	AlEt ₃	29 000	3600	130 ²³
Полимеризация пропилена, 70° С				
TiCl ₂	—	0,005	0,013	0,76 ¹⁰
TiCl ₂	AlEt ₂ Cl	0,004	0,0085	0,94 ¹⁰
α -TiCl ₃	AlEt ₂ Cl	0,11	0,33	0,71 ¹⁷
δ -TiCl ₃ ·0,3 AlCl ₃	AlEt ₂ Cl	7,7	17	0,90 ^{11, 17}
δ -TiCl ₃ ·0,3 AlCl ₃	AlEt ₃	28	58	1,00 ¹⁷
δ -TiCl ₃ ·0,3AlCl ₃	Al (изо-Bu) ₃	36	80	0,90 ¹⁷
α -TiCl ₃ ·0,5AlCl ₃ на полиэтилене	AlEt ₂ Cl	10	20	1,0

П р и м е ч а н и е. В случае полимеризации пропилена данные приведены для фракций полимера, не растворимых в кипящем эфире (для TiCl₃) и *n*-гептане (для TiCl₂).

времени полимеризации. Во-вторых, использование спирта для определения c_p возможно в том случае, когда число неактивных связей металл–полимер сравнительно мало отличается от величины c_p . Это может наблюдаться либо при очень низких выходах полимера, либо в таких условиях и для таких катализитических систем, когда скорость образования неактивных связей металл — полимер достаточно низка, например, при полимеризации 4-метилпентена-1 на VCl₃+Al (изо-Bu)₃²⁰. В-третьих, при изучении влияния условий полимеризации и состава катализаторов на число центров роста следует учитывать, что при изменении этих параметров может меняться и скорость образования связей металл — полимер.

Корректное применение радиоактивного спирта в качестве ингибитора позволило некоторым авторам получить при полимеризации пропилена на системе TiCl₃+алюминийорганический сокатализатор значения k_p (20–50 л/моль·с^{21, 22}), сравнительно отличающиеся от соответствующих значений k_p , полученных с помощью ¹⁴CO и ¹⁴CO₂ (табл. 2).

III. ЧИСЛО ЦЕНТРОВ РОСТА И КОНСТАНТА СКОРОСТИ РОСТА ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ ТИТАНА

1. Число и состав центров роста

Число АЦ существенно зависит от условий приготовления катализаторов и условий проведения полимеризации (например, чистоты реагентов). Для обсуждения вопросов о составе активных центров и механизме их образования важное значение имеют данные о максимальном числе АЦ (c_p^{\max}) для исследуемой системы. Величина c_p^{\max} может быть вы-

числена по максимальному наблюдавшемуся значению скорости полимеризации и величине k_p для данной каталитической системы.

В табл. 2 приведены значения $c_p^{\text{макс}}$ для различных каталитических систем на основе хлоридов титана²⁴. Видно, что условия приготовления хлоридов титана и состав катализатора, а также природа алюминийорганического сокатализатора и мономера существенно влияют на число АЦ. В случае однокомпонентного катализатора TiCl_2 (поверхность 25 $\text{м}^2/\text{г}$) максимальное число центров роста ($\sim 10^{-4}$ моль/моль Ti) не превышает $\sim 0,3\%$ от числа поверхностных атомов Ti¹⁶. Это связано, по-видимому, с тем, что алкилирование ионов титана этиленом происходит только на поверхностных дефектах кристаллов TiCl_2 обладающих высокой координационной ненасыщенностью. Естественно, что доля таких поверхностных атомов не может быть высока. Для кристаллов TiCl_2 и TiCl_3 размером 0,1—1 мкм (образцы, не подвергавшиеся специальной активации путем размола) доля поверхностных атомов титана, имеющих одну или две хлорные вакансии, составляет 10^{-2} — 10^{-3} и 10^{-4} — 10^{-6} моль/моль Ti соответственно. Последняя величина согласуется с числом центров роста для TiCl_2 (табл. 2).

В типичных катализаторах Циглера — Натта на основе TiCl_3 число центров роста существенно зависит от условий приготовления и состава треххлористого титана. Максимальное число центров роста в катализаторах на основе TiCl_3 составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/моль Ti, т. е. 1% от общего содержания ионов титана в катализаторе (табл. 2). При оценке поверхностной концентрации центров роста необходимо учитывать возможность изменения удельной поверхности за счет дробления катализатора кристаллическим полимером в процессе полимеризации; экспериментальные доказательства этого содержатся в ряде работ^{25, 26}. Дробление катализатора в процессе полимеризации является, по-видимому, физической основой найденной в работах^{27, 28} корреляции между размером первичных кристаллитов, определяемых рентгенографическим методом, и активностью в процессе полимеризации пропилена. В этом случае число центров роста следует относить к поверхности первичных кристаллитов (расчитываемой по их размерам), которая реализуется в процессе полимеризации за счет дробления катализатора и может быть значительно выше поверхности исходного катализатора.

При нанесении хлорида титана на силикагель или порошкообразный полиэтилен удается повысить число центров роста при полимеризации этилена примерно на порядок и достичь тех же значений, что и при полимеризации пропилена на массивном TiCl_3 (табл. 2). На поверхности силикагеля и полиэтилена в качестве активного компонента образуется мелкодисперсная фаза TiCl_3 ^{29, 30}. Использование этих носителей практически не влияет на число центров роста при полимеризации пропилена (табл. 2).

Максимальной активностью из всех известных каталитических систем обладают титанмагниевые катализаторы, получаемые нанесением TiCl_4 на хлорид магния или алкилмагнийхлорид³¹. Число активных центров в данном случае может достигать $\sim 40\%$ от общего числа атомов титана в катализаторе (табл. 2). Активность указанных катализаторов достигает, вероятно, предельного значения для каталитических систем на основе хлоридов титана. Прочное связывание четыреххлористого титана с хлоридом магния достигается внедрением ионов титана в дефектные места разупорядоченной кристаллической структуры хлорида магния³². Такой характер взаимодействия («структурное» связывание) обеспечивает высокую степень использования ионов титана и их стабильность в условиях полимеризации³³.

Различие в активности катализитических систем на основе хлоридов титана, достигающее четырех порядков (табл. 2), обусловлено только изменением числа активных центров; реакционная способность одного центра роста для данного олефина практически не изменяется. Эти данные свидетельствуют о том, что АЦ в циглеровских катализаторах являются монометаллическими, т. е. включают в свой состав только ион переходного металла.

2. Описание кинетики на основе данных о числе центров роста

В работах^{16, 17, 34, 35} получены данные о влиянии условий полимеризации (время, концентрация мономера, температура) на скорость полимеризации, число центров роста и константу скорости роста при полимеризации этилена и пропилена на катализаторах $TiCl_2$, $\delta\text{-TiCl}_3 \cdot 0,3AlCl_3 + AlEt_3$ и $\delta\text{-TiCl}_3 \cdot 0,3AlCl_3 + AlEt_2Cl$. На рис. 3 сопоставлено изменение

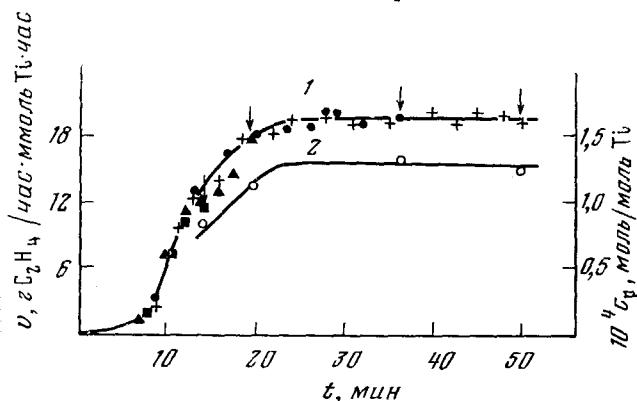


Рис. 3. Зависимость скорости (v) полимеризации этилена (1) и числа центров (c_p) роста (2) от времени полимеризации t ; катализатор $TiCl_2$, $60^\circ C$, $[C_2H_4] = 0,2$ моль/л¹⁶. Стрелками показаны моменты введения ингибитора $^{14}\text{CO}_2$ в отдельных опытах, в которых определялось число центров роста

скорости полимеризации этилена и числа центров роста со временем реакции в случае $TiCl_2$. Видно, что изменение скорости полимеризации и числа АЦ носит симбатный характер. Аналогичные зависимости получены и для других катализаторов¹⁷. Эти результаты свидетельствуют о том, что определяемая константа скорости роста не зависит от времени полимеризации и от выхода полимера. Следовательно, встречающиеся иногда в литературе предположения о влиянии на величину k_p длины полимерной цепи или диффузионных ограничений в образующемся полимере для таких катализаторов не являются обоснованными. Величина k_p не зависит от концентрации мономера^{17, 34}; число АЦ, определяющее стационарную скорость реакции, также не зависит от концентрации мономера.

На основе данных по изменению стационарной скорости полимеризации, k_p и c_p с температурой реакции могут быть рассчитаны соответственно значения эффективной энергии активации $E_{\text{эфф}}$, энергии активации роста E_p и температурного коэффициента изменения числа активных центров ($E_{c_p} = E_{\text{эфф}} - E_p$).

Полученные значения энергий, ккал/моль при полимеризации этилена и пропилена на треххлористом титане³⁵ приведены ниже:

Катализатор	Мономер	$E_{\text{эфф}}$	E_p	E_{c_p}
$\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_3$	этилен	6,0	3,0	3,0
$\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$	пропилен	11,0	5,5	5,5

Видно, что для двухкомпонентных катализаторов наблюдаются заметные различия между величинами E_p и $E_{\text{эфф}}$. Причиной этого является увеличение числа центров роста с повышением температуры полимеризации, что связано с протеканием обратимой адсорбции алюминийорганического сокатализатора на центрах роста^{10, 35, 36}.

Найденные величины E_p для хлоридов титана имеют низкие значения, соизмеримые с энергией активации при радикальной полимеризации (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3
Значения коэффициентов уравнения $k_p = 10^5 A_p \exp(-E/RT)$
при катализитической полимеризации олефинов

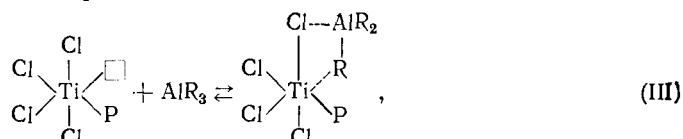
Катализатор	Мономер	$A_p, \text{л}/\text{моль}\cdot\text{с}$	$E_p, \text{кал}/\text{моль}$	Ссылки
$\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$	C_2H_4	4,5	4 500	37
$\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_3$	C_2H_4	8,0	3 000	35
$\text{TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$	C_3H_6	3,0	5 500	35
AlEt_3	C_3H_6	0,02	12 000	62
Радикальный инициатор	C_2H_4	67	5 000	38

3. О роли металлоганического сокатализатора

Сравнительное изучение однокомпонентного катализатора TiCl_2 и двухкомпонентных систем состава $\text{TiCl}_2 + \text{AlR}_x\text{Cl}_y$ дает новые возможности для выяснения роли металлоганического сокатализатора в регулировании активности и стереоспецифичности катализитических систем Циглера — Натта.

О стереоспецифичности активных центров. Полученные при полимеризации пропилена на TiCl_2 данные о стереорегулярном строении полимера (60% рентгеноаморфного атактического полимера и 25% высококристаллической фракции)^{10, 36} показывают, что на поверхности хлорида титана существуют по крайней мере два типа активных центров — нестереоспецифические, приводящие к образованию атактического полимера, и изоспецифические, дающие стереорегулярный полимер. Различие между ними заключается, по-видимому, в числе и различном стерическом расположении окружающих ион титана ионов хлора (в соответствии с представлениями Косси и Арлмана^{39, 40}).

Адсорбция алюминийорганического сокатализатора на активном центре. Как показано в^{9, 10}, скорость полимеризации этилена и пропилена при добавлении AlEt_2Cl к TiCl_2 снижается. При этом в основном снижается число центров нестереоспецифической полимеризации. Это объясняет более высокую стереоспецифичность системы $\text{TiCl}_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ по сравнению с одним TiCl_2 . По-видимому, при добавлении к TiCl_2 алюминийорганического сокатализатора (АОС) происходит его равновесная адсорбция на АЦ



(Р — полимерная цепь, \square — свободное координационное место) в результате чего центр роста из активного временно переходит в неактивное состояние.

Представления о возможности обратимой адсорбции АОС на активных центрах для катализатора $VCl_3 + AlR_3$ сформулированы также в работах Тейта и сотр.⁴¹.

Аналогичные процессы могут происходить во время роста цепи и в случае $TiCl_3$. Адсорбцией АОС на сформировавшихся центрах роста на поверхности $TiCl_3$ можно объяснить экспериментальные данные об уменьшении c_p с уменьшением температуры, т. е. $E_{c_p} > 0$ и с увеличением концентрации АОС⁴². По температурной зависимости c_p рассчитана константа равновесия адсорбции $AlEt_3$ на активном центре (K_A) для ката-

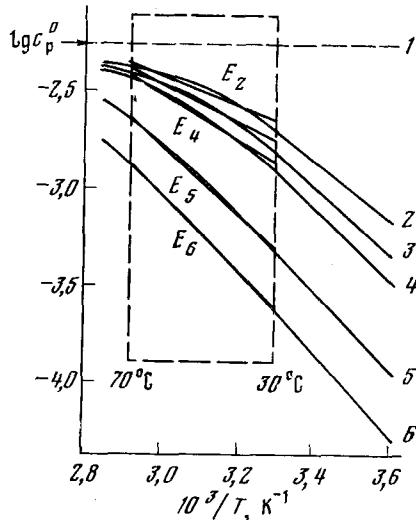


Рис. 4. Расчетные зависимости числа центров роста (c_p) от температуры полимеризации при различных концентрациях $AlEt_3$: 1—0; 2— $6 \cdot 10^{-3}$; 3— $4 \cdot 10^{-2}$; 4— $3 \cdot 10^{-2}$; 5— $3 \cdot 10^{-1}$; 6—1,5; соответствующие энергии активации равны: $E_2 = -2,8$; $E_4 = 5,0$; $E_5 = 8,3$ и $E_6 = -9,2$ ккал/моль

литической системы $TiCl_3 \cdot 0,3AlCl_3 + AlEt_3$. Эта величина равна $3,9 \cdot 10^{-10} \cdot e^{18500/RT}$ л/моль⁴². Эффективная теплота адсорбции $AlEt_3$, на активном центре (за вычетом теплоты диссоциации димерной молекулы $[AlEt_3]_2$) равна ~ 10 ккал/моль.

По данным о величине K_A можно рассчитать значение числа АЦ (и соответственно скорости полимеризации) при различных температурах и концентрациях $AlEt_3$ (рис. 4). Температурный коэффициент изменения числа центров роста E_{c_p} , характеризующий наклон кривых, представленных на рис. 4, изменяется как с температурой полимеризации при одной и той же концентрации $AlEt_3$, так и при изменении концентрации АОС для одного и того же температурного интервала. В наиболее часто исследуемом интервале 30—70°С величина E_{c_p} с температурой для одной и той же концентрации $AlEt_3$ меняется незначительно (в пределах ошибки эксперимента). Более заметные изменения величины E_{c_p} в указанном интервале температур наблюдаются с изменением концентрации $AlEt_3$ (рис. 4, ср. кривые 2 и 6). Так, при достаточно высокой концентрации АОС, равной 1,5 моль/л, в соответствии с расчетом следует ожидать увеличения эффективной энергии активации при полимеризации этилена и пропилена до 12 и 14,5 ккал/моль соответственно, что близко к полученным в эксперименте в этих условиях значениям $E_{\text{эфф}}$ ⁴².

Как следует из данных рис. 4, при низких температурах изменение концентрации АОС может заметно влиять на величину c_p . Действительно,

при 30°С изменение концентрации AlEt_3 в течение опыта приводит к существенному изменению скорости полимеризации, которое носит обратимый характер и находится в хорошем согласии с расчетными данными⁴².

Влияние природы алюминийорганического сокаталитатора на активность и стереоспецифичность. В связи с тем что АОС не входит в состав центров роста, влияние типа АОС на катализитические свойства может быть обусловлено изменением общего числа центров роста и соотношения между числом центров различного типа. На стадии роста полимерной цепи это может иметь место благодаря процессу адсорбции АОС на активных центрах. Влияние природы АОС на характер и теплоту хемосорбции может определяться двумя факторами: льюисовской кислотностью и размером молекулы АОС.

В случае катализатора $\text{TiCl}_2 + \text{AlR}_x\text{Cl}_y$ в соответствии с этим следует ожидать уменьшения активности в ряду $\text{AlEt}_3 > \text{AlEt}_2\text{Cl} > \text{AlEtCl}_2$, что подтверждается экспериментальными данными³⁶. Уменьшение в том же ряду степени изотактичности полипропилена объясняется, по-видимому, влиянием размера молекулы АОС на адсорбцию на центрах, обладающих различным стерическим окружением. Очевидно, что при адсорбции на изоспецифических центрах роста, как наименее доступных, влияние размера молекулы АОС будет более сильным, чем при адсорбции на нестереоспецифических центрах. По мере уменьшения размера молекулы АОС следует ожидать уменьшения доли изоспецифических центров роста в активном состоянии.

В случае TiCl_3 теплота адсорбции также будет зависеть от типа АОС. Из исследованных в работе³⁵ алюминийорганических сокаталитаторов Al (изо-Bu)₃ наименее склонен к комплексообразованию, и соответственно в его присутствии число центров роста меняется с температурой незначительно ($E_{cp} = 1,5$ ккал/моль). При использовании в качестве сокаталитатора AlEt_2Cl , имеющего в ряду использованных сокаталитаторов наименьший размер и наибольшую льюисовскую кислотность, наблюдается значительное снижение числа центров роста с уменьшением температуры полимеризации ($E_{cp} = 5,5$ ккал/моль). В случае AlEt_3 величина $E_{cp} = 3$ ккал/моль.

Для двухкомпонентных катализитических систем на основе TiCl_3 влияние АОС в значительной мере проявляется на стадии образования центров роста (алкилирование поверхностных ионов титана). Поэтому природа алюминийорганического соединения для таких катализаторов уже на стадии инициирования будет влиять как на общее число активных центров, так и на соотношение центров роста разной стереоспецифичности и тем самым определять активность и стереоспецифичность катализитической системы в целом. При этом существенную роль может играть также природа соединения переходного металла. Поэтому если для одного соединения переходного металла может наблюдаться один ряд изменения стереоспецифичности в зависимости от вида металлорганического сокаталитатора, то для другого ряд может быть совершенно иным⁴³. Однако несмотря на это, стереоспецифические центры роста для катализаторов различного состава могут иметь одинаковое строение. Экспериментальным подтверждением этому могут служить данные спектроскопии ЯМР ¹³C об одинаковом строении наиболее стереорегулярной фракции полимера, нерастворимой в кипящем n -гептане (или октане), для катализаторов с различными соединениями переходного металла (TiCl_2 , $\delta\text{-TiCl}_3$, $\beta\text{-TiCl}_3$, CrCl_3 , ZrCl_4)^{44, 45}.

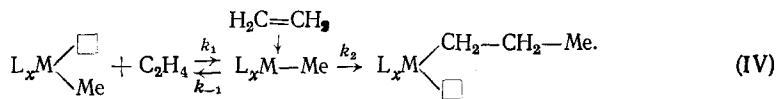
IV. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ РОСТА

1. Одностадийная и двухстадийная схемы

В литературе обсуждаются два основных механизма реакции роста.

1) Одностадийный механизм, когда реакция роста осуществляется при взаимодействии молекулы олефина из объема непосредственно с металлуглеродной связью^{5, 7, 46}; в этом случае скорость реакции роста соответствует скорости реакции внедрения.

2) Двухстадийный механизм, который предложен Натта⁴⁷ и более детально проанализирован Косси⁴⁸. В соответствии с этим механизмом реакция роста включает предварительную стадию адсорбции олефина на ионе переходного металла с последующим внедрением адсорбированного олефина по связи металл — углерод.



В этом случае экспериментально определяемая величина k_p определяется следующим выражением:

$$k_p = k_1 k_2 / (k_2 + k_{-1} + k_1 c_m). \quad (3)$$

В зависимости от соотношения констант скорости отдельных элементарных стадий могут наблюдаться следующие случаи:

$$\text{a}) \quad k_2 \gg k_{-1} + k_1 c_m, \quad k_p = k_1; \quad (4)$$

$$\text{б}) \quad k_{-1} \gg k_2 + k_1 c_m, \quad k_p = k_2 k_1 / k_{-1}; \quad (5)$$

$$\text{в}) \quad k_1 c_m \gg k_{-1} + k_2, \quad k_p = k_2 / c_m. \quad (6)$$

Наблюдаемый первый порядок реакции роста по мономеру может соответствовать или одностадийному механизму, или же случаям (а) и (б) двухстадийного механизма.

В табл. 3 приведены экспериментальные данные о величинах E_p , k_p и предэкспоненциальных множителей при полимеризации этилена и пропилена на катализаторах различного состава. В этой же таблице для сравнения приведены константы скорости роста при радикальной полимеризации этилена и константы скорости присоединения пропилена по связи алюминий — углерод в триэтилалюминии.

Экспериментальные значения предэкспоненциальных множителей можно сравнивать с расчетными данными для элементарных стадий, которые могут составлять реакцию роста (табл. 4). Экспериментальные данные для различных типов катализаторов (окиснохромовый катализатор, треххлористый титан) согласуются с двухстадийным механизмом, который может включать в качестве лимитирующей стадии адсорбцию олефина на ионе переходного металла с образованием π-комплекса. Вместе с тем низкие значения предэкспоненциального множителя могут также наблюдаться и для одностадийного механизма, который включает непосредственное взаимодействие олефина с металл-углеродной связью, приводящее к образованию четырехцентрового переходного состояния. Таким образом, величина предэкспоненциального множителя не может служить критерием, который позволил бы разделить одно- и двухстадийный механизмы. Для их разделения необходимо использовать иные экспериментальные данные. Перечислим кратко имеющиеся к настоящему времени экспериментальные доказательства, подтверждающие двухстадийный механизм реакции роста.

ТАБЛИЦА 4

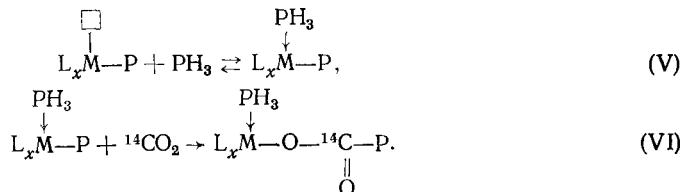
Расчетные значения предэкспоненциальных множителей констант скорости возможных элементарных реакций, составляющих реакцию роста при катализитической полимеризации олефинов

Элементарная стадия	Метод расчета	$10^{-5} A, \text{ л/моль}\cdot\text{с}$
Адсорбция этилена на ионе титана	по теории столкновений ³⁴	$(7 \div 70) \cdot 10^3$
Адсорбция этилена на ионе переходного металла с образованием π -комплекса	по методу активированного комплекса ³⁴	$0,3 \div 3$
Бимолекулярное ударное взаимодействие этилена из объема с металл-углеродной связью	по теории столкновений ⁷	10^5
Взаимодействие пропилена из объема с металл-углеродной связью с образованием четырехцентрового активированного комплекса	по методу активированного комплекса	$0,1 \div 1$

1. Натта⁴⁷ при исследовании относительной реакционной способности различных производных стирола в реакциях сополимеризации установил, что скорость реакции роста не зависит от природы концевого звена полимерной цепи, связанной с ионом титана. Эти данные предполагают, что реакция протекает в две стадии и лимитирующей является стадия адсорбции мономера на ионе титана.

2. При катализитической полимеризации олефинов обычным является первый порядок реакции роста по мономеру. Для некоторых типов циглеровских катализаторов наблюдался переход от первого к нулевому порядку реакции роста по мономеру⁴⁹⁻⁵¹. Это возможно при двухстадийном механизме реакции роста, когда практически все центры «закомплексованы» адсорбированным мономером и лимитирующей является стадия внедрения координированного олефина по связи металл — углерод.

3. Важным условием, необходимым для реализации двухстадийного механизма реакции роста, является координационная ненасыщенность ионов металла на активном центре, под которой в данном случае понимается способность иона переходного металла увеличивать координационное число при адсорбции олефина. Прямые экспериментальные доказательства наличия координационной ненасыщенности получены при изучении процесса взаимодействия радиоактивных ингибиторов различного типа с центрами роста. В частности, при введении в полимеризационную среду таких соединений, как фосфин, полимеризация прекращается, но металл-полимерные связи ($M-P$) сохраняются (реакция (V)). Это может быть установлено по радиоактивности полимера при последующем разложении металл-полимерных связей радиоактивным спиртом или двуокисью углерода; число меток в полимере в опытах с предварительным введением PH_3 соответствовало числу центров роста¹⁴.

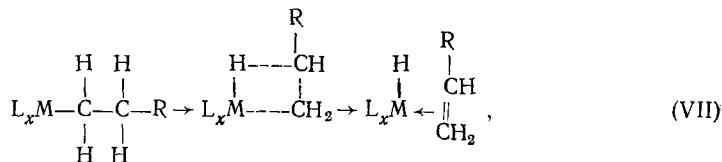


Данные о предварительной координации этилена на ионе металла в активном центре получены также при исследовании ряда нанесенных металлогорганических катализаторов методом ЭПР^{52, 53}. В частности, пока-

зано, что при низких температурах закрепленные на поверхности носителя бензильные и гидридные комплексы Ti(III) и Zr(III) адсорбируют этилен, а при повышении температуры происходит его необратимое связывание, что соответствует внедрению адсорбированного этилена по связи металл — водород и металл — бензил.

2. О лимитирующей стадии реакции роста

Наблюдаемый первый порядок скорости полимеризации по мономеру может соответствовать случаям (а) и (б) двухстадийного механизма (уравнения (4) и (5)). Можно оценить величину предэкспоненциального множителя (A_p) константы скорости роста для случая (б). Для простой мономолекулярной реакции десорбции следует ожидать нормального значения $A_{-1} = 10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$. В то же время в случае мономолекулярной реакции внедрения адсорбированного олефина, протекающей с низкой энергией активации через сложный четырехцентровый активированный комплекс, можно ожидать, что значение предэкспоненциального множителя будет существенно ниже теоретического. В литературе для реакций, протекающих через образование четырехцентрового активированного комплекса, например для реакции β -элиминирования олефина из алюминийорганических соединений



приведены значения предэкспоненциального множителя, равные $10^8 - 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ^{54, 55}.

Для реакции внедрения координированного олефина, протекающей через аналогичное переходное состояние, можно также ожидать заниженных значений предэкспоненциального множителя константы скорости внедрения (A_2) по сравнению с A_{-1} , т. е. $A_2 \ll A_{-1}$. Следовательно, для случая (б) (уравнение (5)) величина $A_p = A_1 A_2 / A_{-1} \ll A_1$. Близость экспериментальных значений A_p к расчетной величине предэкспоненциального множителя константы скорости реакции десорбции олефина на ионе металла (табл. 3 и 4) позволяет предполагать, что лимитирующей стадией реакции роста является адсорбция олефина на активном центре (случай (а), уравнение (4)).

Для катализитической полимеризации олефинов в присутствии соединений переходных металлов характерны низкие значения энергии активации реакции роста (3–6 ккал/моль) (табл. 3), которые не превышают величину E_p для радикальной полимеризации. При переходе от соединений переходных металлов к непереходным элементам энергия активации реакции роста (реакция присоединения олефина к металлу — углеродной связи) заметно возрастает (см. следующий раздел).

В работе⁵⁶ рассмотрена энергетическая диаграмма двухстадийной реакции роста в предположении о линейном соотношении между изменением энергии активации (ΔE) и изменением теплоты реакции (Δq) типа

$$\Delta E = \alpha \Delta q \quad (0 < \alpha < 1). \quad (7)$$

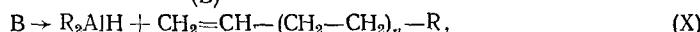
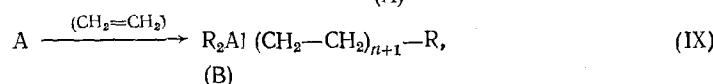
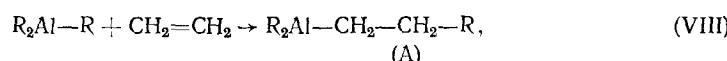
Из этой диаграммы следует, что увеличение теплоты адсорбции олефина на ионе металла будет приводить к снижению энергии активации реак-

ции роста как для случая (а) (уравнение (4)), так и для случая (б) (уравнение (5)).

Можно отметить, что если в образование связи металл — олефин преимущественный вклад вносит донорно-акцепторное взаимодействие, что вполне вероятно для металлов IV группы в высших степенях окисления и подтверждается квантовохимическими расчетами (см. раздел 4 этой главы), то при уменьшении электронной плотности на ионе металла следует ожидать снижения энергии активации реакции роста.

3. Механизм реакций присоединений олефинов по связи алюминий — углерод и алюминий — водород

Катализитический процесс олигомеризации этилена в присутствии триэтилалюминия, включающий реакции присоединения олефина по связям алюминий — углерод и алюминий — водород, может быть представлен следующим образом¹²:



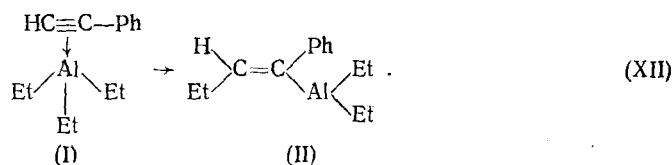
В зависимости от условий проведения процесса (давление и температура) могут быть получены α -олефины от C_4 до C_{20} . Взаимодействие триалкилов алюминия с высшими α -олефинами происходит, как правило, в условиях, когда после присоединения первой молекулы олефина протекает реакция β -элиминирования (типа реакций (VII), (X)). В этом случае процесс может быть катализитическим по отношению к диалкилалюминийгидриду, так как после внедрения α -олефина по связи $Al—H$ в этих условиях снова протекает реакция β -элиминирования с образованием нового α -олефина¹².

В основе катализитических процессов полимеризации олефинов в присутствии соединений переходных металлов и процессов получения высших α -олефинов в присутствии алюминийорганических соединений лежат реакции присоединения олефинов по связям металл — углерод и металл — водород. Наблюдаемые количественные отличия в скоростях процессов и степени полимеризации могут быть связаны с различием в константах скоростей реакций роста и ограничения цепи для указанных групп катализаторов при едином механизме этих реакций. Таким образом, реакции присоединения олефинов по связям алюминий — водород и алюминий — углерод можно рассматривать как модельные для реакций подобного типа.

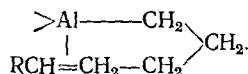
Многочисленные кинетические исследования реакции присоединения олефинов по связи алюминий — углерод в триалкилалюминии^{57–63} убедительно показали, что активным центром является мономерная форма молекулы триалкилалюминия, который, как правило, находится в растворе в ассоциированной форме в виде димеров Al_2R_6 . Участие в реакции присоединения мономерной координационно-ненасыщенной формы алюминийорганического соединения обеспечивает возможность предварительного взаимодействия олефина со свободными p -орбиталью ионом алюминия с образованием π -комплекса перед актом внедрения олефина по связи алюминий — углерод^{57, 58}.

Наличие первого порядка по мономеру^{57-59, 63-66} предполагает, что концентрация π -комплексов по отношению к мономерной форме АОС невелика, и поэтому обнаружить их физическими методами в условиях реакции при повышенных температурах не удается. При понижении температуры можно ожидать повышения концентрации этих комплексов, но в данных условиях преобладает процесс ассоциации молекул АОС в димерную форму, не способную к координации олефина.

В то же время в ряде специальных случаев получены данные о возможности образования π -комплексов олефинов с мономерной формой АОС. Например, в работе⁶⁷ методом ПМР доказано образование π -комплексов при взаимодействии фенилацетилена с триэтилалюминием. Термоплота этой реакции равна $0,7 \pm 0,2$ ккал/моль. С учетом теплоты диссоциации молекулы Al_2Et_6 , равной 17 ккал/моль⁶⁸, прочность π -связи между фенилацетиленом и ионом алюминия оценивается в 9 ккал/моль. Скорость реакции внедрения фенилацетилена по связи алюминий — этил имеет первый порядок по концентрации π -комплекса (I) в соответствии с уравнением реакции

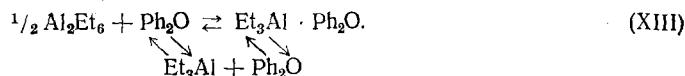


В работах⁶⁹⁻⁷¹ методами ИКС и ПМР в триалкенилах алюминия установлено образование внутримолекулярных π -комплексов:



Алкенильные соединения алюминия в отличие от их алкильных аналогов находятся в мономерной форме. Энергия образования π -комплекса в этом случае должна быть более 2—5 ккал/моль, чтобы стабилизировать их в мономерной форме⁷¹.

Существенным подтверждением необходимости свободного координационного места в молекуле триалкилалюминия для реакции присоединения олефина являются данные о действии соединений донорного типа на кинетику этой реакции. В работе⁷² методом ПМР исследована кинетика реакции присоединения октена-1 к триэтилалюминию в среде дифенилового эфира, который резко снижает скорость этой реакции. В данных условиях существует система равновесий



Было установлено⁷², что в реакции присоединения олефина активна только мономерная форма триэтилалюминия, а комплекс $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{Ph}_2\text{O}$ неактивен.

Константы скоростей реакций присоединения олефинов по связям $\text{Al}-\text{C}$ и $\text{Al}-\text{H}$. В табл. 5 приведены значения энергий активации и предэкспоненциального множителя констант скоростей реакции присоединения олефинов различного строения к триэтилалюминию. Некоторая неопределенность в определении констант скоростей этой реакции связана с возможностью использования при расчетах концентрации мономерной формы триэтилалюминия разных значений константы равновесия диссоциации (K_d) димерной молекулы Al_2Et_6 , полученных в работах^{60, 62, 68, 74}. Поэтому приведенные в табл. 5 результаты

ТАБЛИЦА 5

Значения энергий активации E , ккал/моль, и предэкспоненциальных множителей (A) констант скоростей реакции присоединения олефинов к триэтилалюминию

Мономер	По данным ^{59, 60, 65, 73}		E^{**}	По данным ^{62, 63}		
	E^*	$\lg A^*$		$\lg A^{**}$	E^{***}	$\lg A^{***}$
Пропилен	15,5	5,5	12,1	3,3	14,4	4,2
н-Бутен-1	16,4	5,8	13,2	3,6	15,4	4,5
н-Пентен-1	18,5	6,8	15,1	4,6	17,8	5,5
н-Гексен-1	17,2	6,2	15,0	4,8	17,3	5,6
н-Октен-1	18,4	6,6	16,5	5,0	19,6	6,3
Циклогексен	17,8	4,6				
Ме-Пентен-1	17,0	5,8				
3-Ме-Пентен-1	18,8	6,5				
3,3-ди-Ме-бутен-1	25,4	9,4				

* K_D из ⁶⁰, $\Delta H_D = 10,2$ ккал/моль, $\Delta S_D = 14,9$ кал/моль·град

** K_D из ^{68, 74}, $\Delta H_D = 17$ ккал/моль; $\Delta S_D = 3,2$ кал/моль·град

*** K_D из ⁶² $\Delta H_D = 12,2$ ккал/моль, $\Delta S_D = 27,8$ кал/моль·град

сгруппированы в соответствии с величинами K_D , использованными при расчетах. В ряду от пропилена до октена-1 значения энергий активации увеличиваются от 12,2—15,4 до 16,6—19,4 ккал/моль. Значения предэкспоненциального множителя также имеют тенденцию к увеличению в этом ряду примерно на порядок.

Присоединение олефинов к $Al(Me)_3$ протекает значительно медленнее, чем к $AlEt_3$. Это связано, во-первых, с более высокой теплотой диссоциации молекулы $[AlMe_3]_2$ ^{74, 75} и более высокой энергией активации в реакции присоединения (табл. 6).

Взаимодействие этилена с триэтилалюминием изучено в газовой фазе в условиях преимущественного образования α -бутилена^{66, 76}. Найденные кинетические характеристики этой реакции приведены в табл. 6. Следует учитывать, что при расчете констант скоростей реакции присоединения в данном случае вводятся ряд дополнительных допущений относительно концентраций различных форм АОС и соотношения констант скоростей различных реакций. По-видимому, не все допущения выполняются, и приведенные в табл. 6 значения энергии активации для реакции присоединения этилена являются завышенными. В связи с этим необходимо отметить, что Циглер^{12, 77} установил следующий ряд изменения реакционной способности присоединения олефинов к алюминий-органическим соединениям: $CH_2=CH_2 > CH_2=CHR > CH_2=CR_2$.

При переходе от связей металл — углерод к связям металл — водород наблюдается резкое увеличение реакционной способности присоединения олефинов за счет снижения энергии активации (табл. 7). Энергия активации реакции присоединения по связи $Al-H$ практически одинакова для различных мономеров, а для одного мономера увеличивается в ряду $R_2AlH < R_2GaH < R_2BH$.

Рассмотренные выше данные лучше всего согласуются с предположением, что присоединение олефинов по связи металл — углерод происходит по одинаковому двухстадийному механизму для соединений как переходных, так и непереходных металлов. Реакция протекает с участием координационно-ненасыщенных металлалкильных соединений через промежуточное образование π -комплексов. Предэкспоненциальные множители константы скорости этой реакции близки для активных центров различного состава, и более высокая реакционная способность сое-

ТАБЛИЦА 6

Энергия активации (E , ккал/моль) и предэкспоненциальные множители (A) констант скоростей реакции присоединения олефинов к различным АОС

АОС	E	$\lg A$	E	$\lg A$
1-Октен ⁶¹				
AlEt ₃	18,4	6,6	16,8	6,2
AlMe ₃	20,5	6,7	22,7	7,2

ТАБЛИЦА 7

Энергии активации констант скоростей присоединения олефинов по связи металла—водород в металлорганическом соединении (*изо*-C₇H₉)₂MН

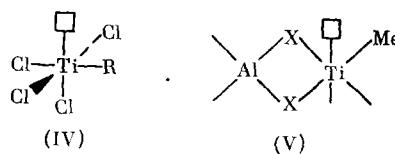
Мономер	M	E , ккал/моль	Ссылки
Этилен	Al	5,0—6,0	78,79
н-Бутен-1	Al	5,0—6,0	78,79
2-Метилпропен	Al	5,0—6,0	78,79
2-Метилпропен	Ga	8,8	80
2-Метилпропен	B	12	81

динений переходных металлов по сравнению с алюминийорганическими соединениями определяется в основном низкой энергией активации этого процесса. Многие факты показывают, что полярность связей не определяет реакционную способность металлалкильных соединений в реакции присоединения олефинов. Можно полагать, что наиболее существенным фактором являются способность металлалкильных соединений к образованию π -комплексов и возможность взаимодействия с метал-углеродной связью по согласованному механизму.

4. Квантовохимический анализ механизма роста *

Первые работы по квантовохимическому анализу реакции роста при полимеризации олефинов выполнены Косси^{82, 83}. Идеи, развитые в этих работах, получили широкое признание. Позднее выполнен еще ряд исследований^{84—89}, в том числе с использованием более совершенных расчетных методов^{83—89}.

Модели АЦ. Экспериментальным данным, обсуждавшимся выше, вполне удовлетворяет модель АЦ, предложенная Косси^{82, 83}, которая включает октаэдрический комплекс Ti(III), находящийся на поверхности кристалла треххлористого титана (комплекс (IV)). Ион титана в этом комплексе содержит алкильную группу и хлорную вакансию. Такая модель АЦ была использована во многих расчетных работах^{82—84, 89}. Анализировались также модели АЦ более сложного состава, например, кластер Ti₂Cl₁₀⁹⁰, и упрощенные модели, которые не содержат либо металлалкильной связи или свободной вакансии^{91—94}.



* Этот раздел написан совместно с В. И. Авдеевым и И. И. Захаровым.

В работах^{85, 86} анализировалась модель АЦ, предполагаемая для растворимых катализитических систем. В этом случае АЦ представляет комплекс Ti(IV), связанный с алюминийорганическим соединением (комплекс (V)).

Связь металл—алкил и влияние координации олефина на ее прочность. Связь Ti—C имеет преимущественно ковалентный характер с поляризацией $Ti^{4+}—C^{δ-}$ ⁸⁹. Длина связи титан—углерод при переходе от метильного к этильному комплексу меняется незначительно, т. е. можно предполагать, что свойства этой связи не за-

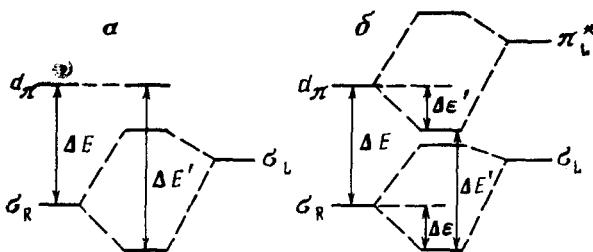


Рис. 5. Упрощенная схема изменения одноэлектронных уровней АЦ (σ_R , d_{π}) при взаимодействии с донорной (σ_L) и акцепторной (π_L^*) орбиталами координирующегося лиганда⁸⁹: а — учет только донорно-акцепторного взаимодействия АЦ и лиганда, б — учет донорно-акцепторного и дативного взаимодействий

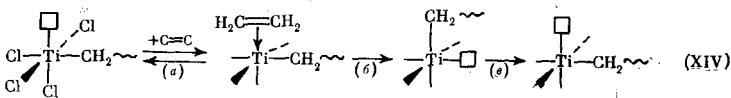
висят от длины цепи. При образовании π -комплекса с этилена на ион титана переносится заметная величина электронной плотности ($\sim 0,25e$).

Связь металл—олефин реализуется за счет донорно-акцепторного и дативного взаимодействий^{95, 96}. На рис. 5 показано изменение энергии перехода ΔE с орбитали σ_R , реализующей связь металл—алкил, на полузаполненную или вакантную d_{π} -орбиталях металла при координации олефина ионом титана. Можно ожидать, что чем меньше ΔE , тем больше вероятность перехода $\sigma_R \rightarrow d_{\pi}$ и, следовательно, тем эффективнее происходит перенос электронов со связи металл—углерод на металл. Этот процесс ведет к увеличению электронной плотности на металле и к уменьшению прочности связи М—С. Если учитывать только донорно-акцепторное взаимодействие между АЦ и лигандом (рис. 5а), то энергия перехода $\sigma_R \rightarrow d_{\pi}$ при комплексообразовании увеличивается ($\Delta E' > \Delta E$) и связь М—С упрочняется. При учете как донорно-акцепторного, так и дативного взаимодействий (рис. 5б), в зависимости от их относительных вкладов (Δe и $\Delta e'$ соответственно) можно получить $\Delta E' > \Delta E$ или $\Delta E' < \Delta E$. В первом случае координация олефина приводит к упрочнению связи М—С, а во втором — к ее дестабилизации.

О характере связи металл—олефин. В ранних работах^{82–84} оценки относительных вкладов этих взаимодействий не делалось. Предположение⁸³ о преобладающей роли дативного взаимодействия не кажется убедительным, так как ионы металла в высших степенях окисления (например, конфигурация d^1 для Ti(III)) вряд ли могут эффективно осуществлять перенос электронной плотности с d_{π} -орбиталей (фактически незаполненных) на разрыхляющие π^* -орбитали этилена. Поэтому естественно, что Армстронг⁸⁵ для комплексов Ti(IV) на основе расчетов методом ППДП сделал противоположный вывод о преобладающем вкладе донорно-акцепторного взаимодействия. Этот вывод подтверждается расчетами π -комплексов $Ti^{3+}F_5 \cdot C_2H_4$ и $Ti^{3+}Cl_5 \cdot C_2H_4$, выпол-

ненными методом Слейтера — Джонсона^{91, 92}. Согласно этим расчетам, вклад дативного взаимодействия не превышает 12% для фторного комплекса и существенно ниже для хлорного. Таким образом, расчетные данные позволяют предполагать, что в АЦ, включающем ионы Ti(III), связь металл—олефин реализуется в основном за счет донорно-акцепторного взаимодействия.

Стадия внедрения мономера. Косси^{82, 83} впервые теоретически проанализировал эту реакцию, предполагая, что она является лимитирующей стадией роста (стадия (б) в реакции (XIV)):

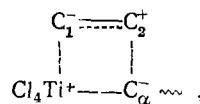


После цис-внедрения мономера геометрия активного центра восстанавливается, но с переменой мест вакансии и алкила. Из анализа орбитальных вкладов в молекулярную орбиталь, локализованную по связи Ti—C, следует, что связь металл—алкил сохраняется вдоль всего реакционного пути. Важную роль в этом играет свободная d_{xy} -орбиталь титана. Энергетические потери при переходе от связи Ti—C_α к связи Ti—C_β не превосходят 20% прочности связи и полностью компенсируются образованием новой C₂—C_α-связи (реакция XVII)⁸⁹. Подобные реакции Косси⁸³ отнес к типу согласованных, характеризующихся синхронным перераспределением электронной плотности в разрываемых и вновь образующихся связях, что и обуславливает низкие энергии активации этих реакций.

На основании расчетных данных о сильной дестабилизации орбиталей σ_{g} , d_{π} и увеличении ΔE (рис. 5) в процессе внедрения мономера Косси⁸³ предположил наличие связи между энергией активации реакции роста и величиной ΔE . К такому же выводу пришли Беглей и Пеннела⁸⁴, используя те же методы расчета, на основании оценок величины ΔE в ряду комплексов CH₃TiCl₃, CH₃TiCl₄·□ (октаэдр с вакансней), CH₃TiCl₄·C₂H₄. Они предположили, что величина $\Delta E'$ (рис. 5) представляет тот энергетический барьер, который преодолевается при внедрении координированного олефина по σ -связи металл—углерод и, следовательно, величину $\Delta E'$ можно сопоставить с энергией активации реакции роста цепи. Однако этот вывод не получил подтверждения в расчетах более совершенным методом ППДП^{85, 86, 89}. В работе⁸⁹ показано, что величина $\Delta E'$ сильно зависит от выбранных длин связей металл—алкил, металл—этилен, поэтому важно было определить равновесные длины этих связей из минимума общей энергии. В работах^{83, 84} это обстоятельство не было учтено, поэтому попытка связать энергию активации реакции внедрения с величиной $\Delta E'$ не оправдана.

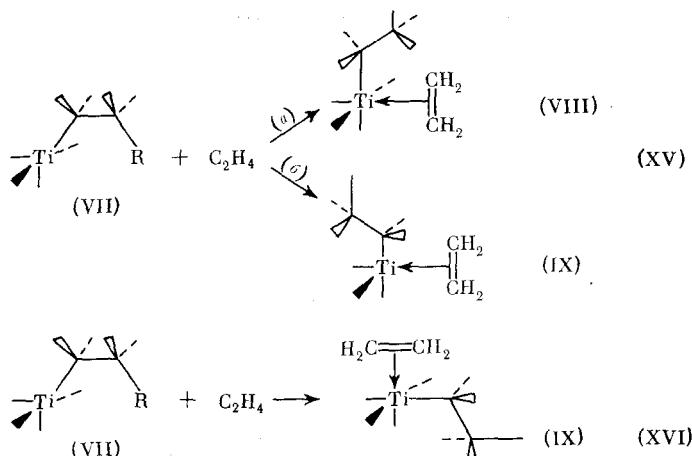
В работах^{85, 86} проанализирована реакция внедрения для АЦ (комплекс (V)) гомогенного катализатора с использованием метода ППДП. Обнаружено, что поведение одноэлектронных уровней при внедрении этилена аналогично найденному ранее Косси, и процесс носит активированный характер, но полная энергия системы понижается вдоль координаты реакции. Отсюда авторы^{85, 86} делают вывод, что стадия внедрения не требует энергии активации. В отличие от^{83–86}, в работе⁸⁹ сделана попытка определить оптимальный реакционный путь внедрения этилена с учетом взаимного влияния связей металл—олефин и металл—алкил. Отметим некоторые характерные особенности стадии внедрения, следующие из результатов этой работы. На начальной стадии процесса проис-

ходит образование четырехцентрового комплекса (VI) типа



поляризация которого обеспечивает его энергетическую выгодность по сравнению с исходным комплексом. Переход в конечное состояние, когда завершается *цис*-раскрытие двойной связи, требует преодоления незначительного энергетического барьера (~ 1 ккал/моль), что согласуется с результатами работ ^{85, 86}. Однако в ⁸⁹ найдено, что устойчивое состояние АЦ соответствует структуре (VII) (уравнения (XV), (XVI)), в которой связь Ti—С занимает промежуточное положение между октаэдрическими местами, а пропильная группа имеет *цис*-конфигурацию.

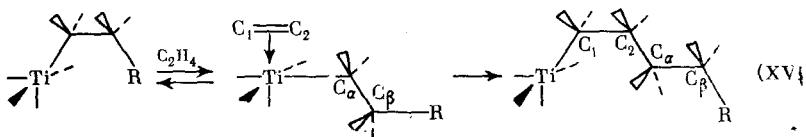
Координация олефина. Армстронг ⁸⁵ впервые отметил, что общая энергия АЦ понижается, если структура деформируется до тригональной бипирамиды. Формально в таком деформированном АЦ вакансии нет, поэтому при адсорбции этилена необходимо, чтобы АЦ восстановил геометрию октаэдра. Такая перестройка требует энергии, которую можно соотнести с энергией активации стадии адсорбции. В работе ⁸⁹ в рамках метода ППДП детально проанализирована стадия координации этилена на активном центре, имеющем структуру (VII), которая, как показано в этой работе, отвечает минимуму свободной энергии. Имеется несколько возможностей вхождения этилена в координационную сферу иона металла



Для первого случая (реакция (XV)) характерно, что в процессе роста цепи олефин и алкил будут меняться местами в координационной сфере иона металла. Второй случай (реакция (XVI)) соответствует адсорбции мономера по одному и тому же координационному месту в повторяющихся актах роста. Расчет потенциальных поверхностей координации этилена по реакции (XV) показывает, что она связана с преодолением энергетического барьера (~ 25 ккал/моль для реакции (XVa) и 65 ккал/моль для реакции (XVb)). Координация этилена по реакции (XVI) также имеет активированный характер, но со значительно меньшей энергией активации (~ 4 ккал/моль). Низкая энергия активации в последнем случае определяется тем, что энергия, выделяющаяся при координации мономера, компенсирует затраты, требуемые на перемеще-

ние алкильной группы и переход ее в *транс*-конфигурацию. В случае же реакции (XV) перестройка АЦ должна происходить раньше, чем начнется процесс энергетической компенсации за счет адсорбции этилена. Полученные выводы о возможности адсорбции мономера по одному и тому же месту в координационной сфере титана дают более естественное объяснение изоспецифичности присоединения мономера при полимеризации α -олефинов на хлоридах титана. Отпадает необходимость введения специальной стадии миграции алкила, предложенной в работе^{48, 82} (реакция (XIV ν)).

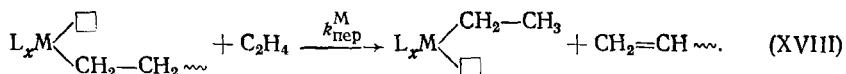
Сравнение одностадийного и двухстадийного механизмов. В⁸⁹ проведен расчет поверхности потенциальной энергии для одностадийного механизма реакции роста; полученные результаты сравнены с данными для реакции адсорбции и внедрения координированного олефина. Найдено, что внедрение этилена по связи металл—полимер непосредственно из газовой фазы требует преодоления значительно большего энергетического барьера, чем его внедрение через предварительную координацию. Следовательно, предпочтительным является двухстадийный механизм роста реакции, который, согласно⁸⁹, можно представить следующим образом:



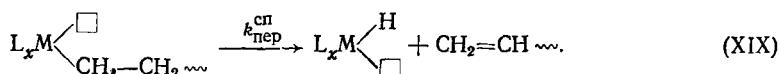
V. РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

При катализитической полимеризации олефинов протекают следующие основные реакции ограничения роста полимерной цепи.

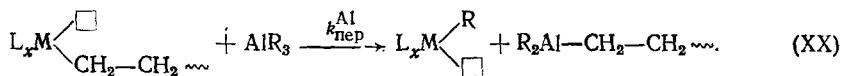
1. Перенос с мономером:



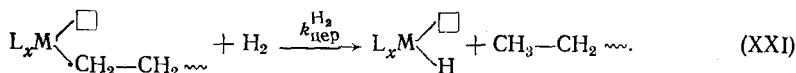
2. Реакция спонтанного переноса цепи:



3. Реакция переноса цепи с металлогорганическим сокатализатором (например, алюминийорганическим соединением):



4. Реакции ограничения цепи примесями или специально вводимыми в реакционную среду переносчиками цепи (наиболее часто в качестве переносчика цепи для регулирования молекулярной массы используют водород):



Все перечисленные выше реакции относятся к реакциям переноса полимерной цепи, после которых кинетическая цепь сохраняется и на активном центре образуется новая полимерная молекула. Поэтому при катализитической полимеризации олефинов на одном активном центре об-

ТАБЛИЦА 8

Константы скоростей реакций переноса цепи при каталитической полимеризации олефинов^{16, 19, 34, 99, 100}

Катализатор	$k_{\text{пер}}^M / \omega, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{с}$	$k_{\text{пер}}^{\text{Al}} / \omega, \text{л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}$	$k_{\text{пер}}^{\text{H}_2} / \omega, \text{л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}$	$\bar{\tau} \cdot \omega, \text{с}^*$
*CrO ₃ /SiO ₂ **	$1,2 \cdot 10^5 \exp(-11700/RT);$ 0,0064	—	—	60
TiCl ₂	$0,8 \cdot 10^5 \exp(-9000/RT);$ 0,2	—	—	12
TiCl ₃ +AlEt ₃	0,084	2,3	2,3	25
TiCl ₃ +AlEt ₃ ***	0,004	0,045	0,59	160
TiCl ₄ /MgCl ₂ +AlEt ₃	0,22	1,7	—	10

* Среднее время роста полимерной цепи $\bar{\tau}$ рассчитано из соотношения $\bar{\tau} = \bar{P}_W / \omega k_p c_M$ при $c_M = 0,5 \text{ моль/л}$ и 80°C для этилена и 70°C для пропилена.

** Значение $k_{\text{пер}}^{\text{сп}} / \omega, \text{с}^{-1} = 2,2 \cdot 10^6 \exp(-13500/RT)$.

*** Мономер — C₃H₆, значения констант указаны при 70°C ; в остальных случаях — C₂H₄ и константы — при 80°C .

разуется, как правило, большое число полимерных молекул (от десятков до тысяч).

Для расчета констант скоростей переноса цепи обычно используется выражение, предложенное Натта²:

$$\frac{1}{\bar{P}_W} = \frac{k_{\text{пер}}^M}{k_p \omega} + \left(\frac{k_{\text{пер}}^{\text{сп}}}{k_p \omega} + \frac{k_{\text{пер}}^{\text{Al}} [Al]^n}{k_p \omega} + \frac{k_{\text{пер}}^X [X]^m}{k_p \omega} \right) \frac{1}{c_M}, \quad (8)$$

где \bar{P}_W — средневесовая степень полимеризации; $k_{\text{пер}}^M$, $k_{\text{пер}}^{\text{сп}}$, $k_{\text{пер}}^{\text{Al}}$, $k_{\text{пер}}^X$ — константы скорости соответствующих реакций переноса (см. схемы (XVII) — (XXI)); c_M [Al], [X] — концентрации мономера, алюминийорганического сокатализатора и переносчика X, например водорода; ω — коэффициент полидисперсности полимера. Из выражения (8) по экспериментальным зависимостям молекулярной массы полимера от концентрации переносчиков цепи могут быть определены отношения констант скоростей реакций переноса к константе скорости роста ($k_{\text{пер}}^i / k_p$)^{97, 98}. Для последующего расчета приведенных в табл. 8 абсолютных значений констант переноса цепи с мономером, водородом и спонтанно в работах^{16, 34, 99, 100} использованы величины k_p , определенные независимо методом радиоактивных ингибиторов (см. гл. II, III). Константы скорости переноса цепи с алюминийорганическим сокатализатором, приведенные в табл. 8^{19, 100}, рассчитаны по экспериментальным зависимостям числа металло-полимерных связей (q) от выхода полимера (G) в соответствии с выражением^{2, 6, 19}:

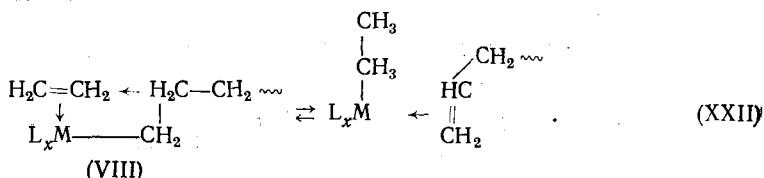
$$[q] = c_p + \frac{k_{\text{пер}}^{\text{Al}} [Al]^n G}{k_p c_M}, \quad (9)$$

где $[q]$ — общее число алюминий- и титан-полимерных связей, определенное методом обрыва полимеризации радиоактивным спиртом RO³H. При расчете $k_{\text{пер}}^{\text{Al}}$ также использованы значения k_p , определенные независимо методом обрыва полимеризации ¹⁴Co^{17, 23}.

Реакции переноса цепи с мономером и спонтанно являются основными процессами переноса цепи в случае однокомпонентных катализаторов

ров. Перенос цепи с мономером преобладает при температурах ниже 90°C ^{16, 101}, а спонтанный перенос — выше 120°C ¹⁰¹. Для двухкомпонентных катализаторов на основе TiCl_3 процесс переноса цепи с мономером является преобладающим при $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ ^{99, 100}. Экспериментальные данные о молекулярной структуре полимеров (винильная ненасыщенность для полиэтилена и винилиденовая для полипропилена, появляющиеся по реакциям (XVIII) и (XIX)) подтверждают протекание этих процессов в исследованных условиях^{99, 100}.

Предэкспоненциальные множители константы скорости реакции переноса с мономером (табл. 8) близки к расчетной величине предэкспоненциального множителя константы скорости адсорбции мономера на ионе металла с образованием π -комплекса (табл. 4) и предэкспоненциальному множителю константы скорости роста (табл. 3). Можно предполагать, что реакция переноса с мономером, так же, как и реакция роста, протекает через стадию адсорбции мономера на ионе металла в активном центре (см. реакции (XV), (XVI)). При этом в зависимости от стерического расположения адсорбированного олефина и алкильной группы протекает либо реакция внедрения (после образования комплекса (IX) по реакции (XVI)), или реакция (XXII) переноса водорода от β -углеродного атома алкильной группы на адсорбированный мономер (если образуется комплекс (VIII) по реакции (XVa)).

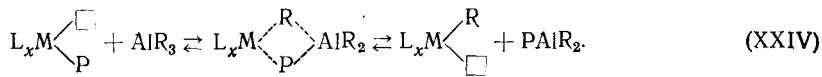


Как отмечалось в предыдущем разделе, образование π -комплекса типа (VIII) по реакции (XVa) энергетически менее выгодно по сравнению с комплексом (IX), образующимся по реакции (XVI), что и определяет, по-видимому, более высокие энергии активации реакции переноса цепи с мономером по сравнению с реакцией роста.

Процесс спонтанного переноса цепи (XIX) является реакцией β -элиминирования олефина с образованием гидридного комплекса металла. Эта реакция хорошо известна для алюминийорганических соединений¹². Низкие значения предэкспоненциальных множителей констант скорости мономолекулярного процесса спонтанного переноса (табл. 8) и реакции β -элиминирования олефинов из алюминийалкильных соединений^{54, 55} определяются, по-видимому, тем, что процесс идет через сложный активированный комплекс (реакция (VII)), образование которого требует определенного стерического расположения алкильной группы, благоприятного для миграции атома водорода к иону переходного металла. При протекании этой реакции в координационной сфере металла процесс разрыва C—H-связи происходит с относительно невысокой энергией активации (13,5 ккал/моль для окиснохромового катализатора (табл. 8) и 26–30 ккал/моль для алюминийорганических соединений^{54, 55}).

Для двухкомпонентных катализаторов заметную роль играет процесс переноса цепи с алюминийорганическим сокатализатором. Эта реакция представляет собой, по существу, обмен алкильных лигандов между АОС и АЦ и включает, по-видимому, следующие стадии: диссоциацию димерной молекулы АОС, адсорбцию мономерной формы АОС на АЦ и последующую десорбцию молекулы АОС, в которой алкильная

группа заменена на полимерную цепь^{19, 22}.



В рамках такой схемы можно объяснить экспериментальные данные^{19, 22} о влиянии природы АОС (AlEt_3 и Al (изо-Би)₃) и природы мономера на величину $k_{\text{пер}}$. По стерическим причинам адсорбция Al (изо-Би)₃ на АЦ по реакции (XXIV) должна быть затруднена. Это приводит к снижению константы скорости переноса цепи с Al (изо-Би)₃ по сравнению с AlEt_3 . При полимеризации пропилена наличие метильных заместителей в полимерной цепи, связанной с ионом металла в АЦ, будет создавать большие затруднения при адсорбции АОС по сравнению с полимеризацией этилена. Поэтому константа скорости переноса цепи с AlEt_3 при полимеризации пропилена существенно ниже, чем при полимеризации этилена (табл. 8).

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные о влиянии состава катализаторов и условий полимеризации на число АЦ и величину константы скорости роста являются экспериментальной основой для анализа кинетических данных и для обсуждения вопросов о составе АЦ и механизме реакции роста.

Основной причиной сравнительно невысокой активности обычных катализаторов Циглера — Натта является низкое число АЦ, которое не превышает 0,01 моль/моль переходного металла. На практике в большинстве случаев эта величина значительно ниже. Резкое увеличение числа центров достигнуто при использовании нанесенных катализаторов. Использование таких носителей, как полиэтилен и силикагель, на поверхности которых активный компонент находится в виде мелкодисперсной фазы хлорида титана, позволяет повысить число АЦ при полимеризации этилена примерно на порядок. Максимальное число центров роста достигается за счет «структурного» связывания хлорида титана безводным высокодисперсным хлоридом магния, имеющим разупорядоченную структуру.

Важнейшей особенностью каталитической полимеризации, в значительной степени определяющей кинетику процесса, является влияние условий полимеризации и состава реакционной среды на число АЦ. При этом такие факты, как влияние температуры полимеризации, природы и концентрации АОС на число АЦ объясняны адсорбционным механизмом обратимого взаимодействия АОС с монометаллическим АЦ.

Ряд данных, в частности, отсутствие влияния природы АОС на величину k_p , хорошо согласуется с монометаллическим составом АЦ.

К настоящему времени накапливается все больше экспериментальных данных о предварительной координации мономера на ионе металла перед актом внедрения олефина как по связи переходный металл — углерод при глубокой полимеризации олефинов, так и по связи алюминий — углерод при олигомеризации олефинов. Кинетические данные, а также данные расчетов позволяют предполагать, что в ряде случаев эта стадия может быть лимитирующей в реакции роста.

Высокая реакционная способность АЦ, содержащих переходный металл, определяется низкой энергией активации реакции роста, которая сопоставима с энергией активации радикальной полимеризации. Внедрение олефина по связям переходный металл — углерод и алюминий —

углерод протекает по одинаковому двухстадийному механизму, но в случае переходного металла достигается существенное снижение энергии активации реакции роста.

Метод ингибирования полимеризации радиоактивным спиртом полезен для прямого определения константы переноса полимерной цепи с АОС. Величина этой константы зависит от природы АОС и структуры полимерной цепи, что связано с адсорбционным механизмом этой реакции. Определены константы скоростей других процессов переноса цепи на основе данных о величине k_p .

Дальнейшее развитие представлений об элементарных стадиях реакций роста и ограничения полимерной цепи может быть достигнуто при использовании для изучения этих реакций квантовохимических и физических методов. При постановке исследований с применением физических методов необходимо, как правило, использовать катализаторы, в которых число АЦ составляет значительную долю от содержания переходного металла в катализаторе; при этом необходимо количественно оценивать эту величину. Благодаря подбору оптимальных состава и условий приготовления катализаторов (в частности, при нанесении соединения переходного металла на носитель) удается резко повысить число АЦ и получить высоко активные одно- и двухкомпонентные катализаторы. Эти катализаторы в настоящее время находят широкое практическое применение и вместе с тем являются удобным объектом для изучения состава АЦ и механизма полимеризации физическими методами. Данные физических методов исследований наряду с результатами определения констант скорости отдельных стадий могут служить основой для установления связей между составом АЦ, состоянием переходного металла в АЦ и их реакционной способностью в реакциях роста и переноса цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, I. Pasquon, *Chim. e Ind. (Milano)*, **40**, 556 (1958).
2. G. Natta, I. Pasquon, *Adv. Catal.*, **11**, 1 (1959).
3. J. W. C. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 86 (1958).
4. G. F. Feldman, E. Perry, *J. Polym. Sci.*, **46**, 217 (1960).
5. J. Boor, *Makromol. Revs.*, **2**, 115 (1967).
6. H. Schnecko, W. Kern, *Chem.-Ztg. Chem. Appar.*, **94**, 229 (1970).
7. N. M. Chirkov, Proc. IUPAC Int. Symp. on Makromolecular Chemistry, Budapest, Akad. Kiado, 1971, p. 365.
8. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Успехи химии, **41**, 377 (1972).
9. Yu. I. Yermakov, V. A. Zakharov, Coordination Polymerization, ed. J. C. W. Chien, Acad. Press, N. Y.—London, 1975, p. 91.
10. Yu. I. Yermakov, V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, Proc. V Int. Congr. on Catalysis, v. 1, Amsterdam—N. Y., 1973, p. 399.
11. V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, N. B. Chumaeuskii, Yu. I. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Letters*, **1**, 247 (1974).
12. К. Циглер, в сб. Химия металлоорганических соединений, «Мир», М., 1964, стр. 231.
13. Дж. Кенолин, К. Тейлор, Д. Томпсон, Реакции координационных соединений переходных металлов, «Мир», М., 1970.
14. В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, Ю. И. Ермаков, Э. А. Демин, ДАН СССР, **207**, 857 (1972).
15. В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, **12**, 263 (1971).
16. В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, В. К. Дудченко, Ю. И. Ермаков, Там же, **16**, 417 (1975).
17. N. B. Chumaeuskii, V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, G. I. Kuznetsova, Yu. I. Yermakov, *Makromol. Chem.*, **177**, 747 (1976).
18. G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, Yu. I. Yermakov, Там же, **179**, 2097 (1978).
19. G. D. Bukatov, N. B. Chumaeuskii, V. A. Zakharov, G. I. Kuznetsova, Yu. I. Yermakov, Там же, **178**, 953 (1977).
20. D. R. Burfield, P. J. T. Tait, J. McKenzie, *Polymer*, **13**, 321 (1972).
21. H. W. Coover, Jr., J. E. Guillet, R. L. Combs, F. B. Joyner, *J. Polym. Sci.*, **58**, 2583 (1966).

22. K. A. Jung, H. Schnecko, *Makromol. Chem.*, **154**, 227 (1972).
23. V. A. Zakharov, N. B. Chumaevskii, S. I. Makhtarulin, G. D. Bukatov, Yu. I. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Letters*, **2**, 329 (1975).
24. В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, Н. Б. Чумаевский, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, **18**, 848 (1977).
25. V. M. Buls, T. L. Higgins, *J. Polym. Sci., A1*, **8**, 1025 (1970).
26. W. R. Carradine, H. F. Rase, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 889 (1971).
27. Z. W. Wilshinsky, R. W. Looney, G. M. Tornqvist, *J. Catal.*, **28**, 351 (1973).
28. В. А. Захаров, П. А. Ждан, Е. Е. Вермель, С. Г. Артамонова, Кинетика и катализ, **16**, 1184 (1975).
29. В. А. Захаров, В. Н. Дружков, Е. Г. Кушнарева, Ю. И. Ермаков, Там же, **15**, 446 (1974).
30. М. Г. Максимов, Е. Г. Кушнарева, В. А. Захаров, В. Ф. Ануфриенко, П. А. Ждан, Ю. И. Ермаков, Там же, **15**, 738 (1974).
31. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, в сб. Катализаторы и катализитические процессы, Новосибирск, Ин-т катализа, 1977, стр. 135.
32. S. I. Makhtarulin, E. M. Moroz, E. E. Vermel, V. A. Zakharov, *React. Kinet. Catal. Letters*, **9**, 269 (1978).
33. S. I. Makhtarulin, V. A. Zakharov, Yu. I. Yermakov, Там же, **9**, 137 (1978).
34. Г. Д. Букатов, В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, **16**, 645 (1975).
35. V. A. Zakharov, N. B. Chumaevskii, G. D. Bukatov, Yu. I. Yermakov, *Makromol. Chem.*, **177**, 763 (1976).
36. V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, Yu. I. Yermakov, Там же, **176**, 1959 (1975).
37. V. A. Zakharov, Yu. I. Yermakov, *J. Polym. Sci., A1*, **9**, 3124 (1971).
38. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
39. E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 99 (1964).
40. E. J. Arlman, Там же, **5**, 178 (1966).
41. P. J. T. Tait, Coordination Polymerization, ed. J. W. C. Chien, Acad. Press, N. Y.—San Francisco—London, 1975, p. 155.
42. V. A. Zakharov, G. D. Bukatov, N. B. Chumaevskii, Yu. I. Yermakov, *Makromol. Chem.*, **178**, 967 (1977).
43. G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, G. M. Giongo, *Chim. e Ind. (Milano)*, **43**, 1307 (1966).
44. C. Wolfsgruber, G. Zannoni, E. Rigamonti, A. Zambelli, *Makromol. Chem.*, **176**, 2765 (1975).
45. G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, Yu. I. Yermakov, A. Zambelli, Там же, **179**, 2093 (1978).
46. T. Keii, Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization, Kodansha, Tokyo, 1972.
47. G. Natta, F. Danusso, D. Stanesi, *Makromol. Chem.*, **30**, 238 (1959).
48. P. Cossee, in Stereochemistry of Macromolecules, v. 1, A. Ketley, M. Dekker, N. Y., 1967.
49. A. Zambelli, I. Pasquon, R. Signorini, G. Natta, *Makromol. Chem.*, **112**, 160 (1968).
50. Н. Д. Заворотин, В. В. Беляев, Т. А. Власова, М. В. Фаворская, Д. В. Сокольский, ДАН СССР, **215**, 593 (1974).
51. Н. В. Бокарева, В. И. Цветкова, Ф. С. Дьячковский, Высокомол. соед., **A20**, 2707 (1978).
52. Н. Г. Максимов, В. К. Дудченко, В. А. Захаров, В. Ф. Ануфриенко, Ю. И. Ермаков, Теор. и эксперим. химия, **14**, 53 (1978).
53. N. G. Maksimov, G. A. Nesterov, V. A. Zakharov, V. P. Schastnev, V. F. Anufrienko, Yu. I. Yermakov, *J. Mol. Catal.*, **4**, 167 (1978).
54. W. L. Smith, T. Wartik, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 629 (1967).
55. A. T. Clocks, K. W. Egger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **68**, 423 (1972).
56. Yu. I. Yermakov, V. A. Zakharov, *Adv. Catal.*, **24**, 173 (1975).
57. K. Ziegler, W. R. Kroll, W. Larbig, O. W. Stendel, *Ann.*, **629**, 53 (1960).
58. K. Ziegler, H. Hoberg, *Chem. Ber.*, **93**, 2944 (1960).
59. Н. Д. Заворотин, В. В. Беляев, Т. А. Власова, М. В. Фаворская, Д. В. Сокольский,
60. J. N. Hay, P. C. Hooper, J. C. Robb, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1365 (1969).
61. J. N. Hay, P. G. Hooper, J. C. Robb, Там же, **66**, 2800 (1970).
62. P. E. M. Allen, A. E. Byers, Там же, **67**, 1718 (1971).
63. P. E. M. Allen, J. N. Hay, G. R. Jones, J. C. Robb, Там же, **63**, 1636 (1967).
64. P. E. M. Allen, J. P. Allison, S. R. Majer, J. C. Robb, Там же, **59**, 2080 (1963).
65. J. N. Hay, P. G. Hooper, J. C. Robb, Там же, **66**, 2045 (1970).
66. K. W. Egger, Там же, **67**, 2638 (1971).
67. P. E. M. Allen, R. M. Lough, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **69**, 849 (1973).
68. M. B. Smith, *J. Phys. Chem.*, **71**, 364 (1967).
69. G. Hata, *Chem. Commun.*, 1968, 7.
70. J. St. Dawies, J. P. Oliver, J. B. Smart, *J. Organomet. Chem.*, **44**, C 32 (1972).
71. T. W. Dobzine, J. R. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1737 (1974).
72. P. E. M. Allen, A. E. Byers, R. M. Lough, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 479.

73. J. N. Hay, P. G. Hooper, J. C. Robb, *J. Organomet. Chem.*, **28**, 193 (1971).
74. M. B. Smith, Там же, **46**, 211 (1972).
75. C. H. Henrikson, D. P. Eymann, *Inorg. Chem.*, **6**, 1461 (1967).
76. K. W. Egger, A. T. Cocks, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1810 (1972).
77. K. Ziegler, W. R. Kroll, W. Larbig, O. W. Steudel, *Ann.*, **629**, 53 (1960).
78. K. W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2867 (1969).
79. K. W. Egger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* **68**, 423 (1972).
80. K. W. Egger, *J. Chem. Soc., A*, **1971**, 3603.
81. A. T. Cocks, K. W. Egger, Там же, *A*, **1971**, 3606.
82. P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 80 (1964).
83. P. Cossee, P. Ros, J. H. Schachischneider, Proc. IV Int. Congr. on Catalysis (Moscow, 1968), Acad. Kiado, Budapest, 1971, p. 237.
84. J. W. Begley, F. Penella, *J. Catal.*, **8**, 203 (1967).
85. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1972.
86. O. Novaro, S. Chow, P. Magnonat, *J. Catal.*, **41**, 91 (1976).
87. O. Novaro, S. Chow, P. Magnonat, Там же, **42**, 131 (1976).
88. D. R. Armstrong, F. Fortune, P. G. Perkins, Там же, **42**, 435 (1976).
89. В. И. Авдеев, И. И. Захаров, В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, Ю. И. Ермаков, *Ж. структ. химии*, **18**, 525 (1977).
90. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. P. Stewart, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 1695 (1974).
91. P. Ros, Proc. Int. Symp. on Chemical and Biochemical Reactivity, Yerusalim, 1974, p. 207.
92. N. Rösch, K. H. Jonson, *J. Mol. Catal.*, **1**, 395 (1976).
93. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. J. Stewart, *Rev. Roumaine Chim.*, **20**, 177 (1975).
94. В. Э. Львовский, Г. Б. Ерусалимский, *Коорд. химия*, **2**, 1221 (1976).
95. M. J. S. Dewar, *Bull. soc. chim. France*, **18**, C79 (1971).
96. J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.
97. G. Natta, I. Pasquon, J. Svab, A. Zambelli, *Chim. e Ind. (Milano)*, **44**, 621 (1962).
98. В. И. Цветкова, А. П. Фирсов, Н. М. Чирков, *ДАН СССР*, **142**, 149 (1962).
99. V. A. Zakharov, N. B. Chumaeuskii, Z. K. Bukatova, G. D. Bukatov, Yu. I. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Letters*, **5**, 429 (1976).
100. В. А. Захаров, З. К. Букатова, С. И. Махтарулин, Н. Б. Чумаевский, Ю. И. Ермаков, Высокомолек. соед., **21A**, 496 (1979).
101. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, А. Г. Гельбштейн, *Кинетика и катализ*, **10**, 183 (1969).
102. P. Cossee, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1926 (1962).

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск