

УДК 541.64

СВЯЗЬ ПРИРОДЫ КОМПОНЕНТОВ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ЦИГЛЕРОВСКИХ СИСТЕМ С ИХ АКТИВНОСТЬЮ И СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬЮ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

*Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р.,
Пономаренко В. И.*

На примере титансодержащих катализаторов рассмотрены вопросы влияния состава ионно-координационных каталитических систем и строения отдельных их компонентов на стереоспецифичность и активность систем указанного типа при полимеризации диенов. Рассмотрены также современные представления о структуре активных центров и факторы, определяющие их стереорегулирующую способность.

Библиография — 153 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение		733
II. Влияние строения компонентов титановых каталитических систем на особенности полимеризации диенов		733
III. Строение активных центров и их стереорегулирующая способность		745

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие исследований каталитических процессов с использованием систем типа Циглера — Натта открывает все новые возможности получения стереорегулярных полимеров как за счет использования ранее не изученных мономеров, так и за счет широкого варьирования состава и условий формирования катализаторов. Литература по этому вопросу огромна, особенно с учетом патентов. Наиболее изученные и широко используемые титансодержащие каталитические системы представляют собой удобный объект, на примере которого можно рассмотреть влияние состава катализаторов на стереоспецифичность систем, их активность и некоторые кинетические характеристики полимеризации диенов и прежде всего бутадиена и изопрена. Этот материал требовал привлечения современных представлений о строении активных центров и факторах, определяющих их стереорегулирующую способность.

II. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТИТАНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

Известно, что при полимеризации диенов на металлокомплексных катализаторах в зависимости от природы переходного металла образуются полимеры с различной стереорегулярностью. Например, система $TiCl_4 - AlR_3$ ($Al:Ti \approx 1$) дает преимущественно 1,4-*цис*-полиизопрен [1], тогда как в присутствии $VCl_4 - AlR_3$ образуется 1,4-*транс*-полиизопрен [2].

К проявлению различной стереоспецифичности способны и каталитические системы на основе одного и того же переходного металла. Это обусловлено прежде всего тем, что металл в активных центрах растущих

Микроструктура полибутадиена, полученного на различных титансодержащих каталитических системах

Каталитическая система	Содержание звеньев, %			Ссылки
	1,4-цис	1,4-транс	1,2-	
$\text{TiCl}_4\text{—I}_2\text{—AlR}_2\text{H—AlR}_3$	95,6	1,2	3,2	[5]
$\text{TiI}_4\text{—AlR}_3$	93—95	2—4	2—5	[6—8]
$\text{TiCl}_4\text{—AlI}_3\text{—AlHCl}_2\cdot\text{OR}_2$	95	—	—	[9]
$\text{TiCl}_3\cdot\text{L}^*\text{—AlR}_2\text{I}$	94	2	4	[10]
$\text{TiCl}_4\text{—AlR}_2\text{I—AlR}_3$	92,7	—	—	[11]
$\text{TiCl}_4\text{—I}_2\text{AlR}_3$	92	4	4	[12]
$\text{TiI}_2\text{Cl}_2\text{—AlR}_3$	92	4	4	[3]
Полититанат — $\text{I}_2\text{—AlR}_3$	90	—	—	[13]
$\text{TiBr}_4\text{—AlR}_3$	85	10	5	[6]
$\text{TiCl}_2(\text{CNS})_2\text{—AlR}_3$	78	10	12	[14]
$\text{Ti}(\text{acac})_3^{**}\text{—AlI}_3\text{—AlR}_3$	72	23	5	[15]
$\text{Ti}(\text{acac})_3\text{—AlBr}_3\text{—AlR}_3$	64	24	12	[15]
$\text{Ti}(\text{OR}')_4 + \text{AlRCl}_2 (\text{Al} : \text{Ti} = 5)$	63,5	34,5	2	[16]
$\text{TiCl}_4\text{—AlR}_3 (\text{Al} : \text{Ti} \approx 1)$	55—60	36—41	4	[6, 7, 17, 18]
$\text{TiCl}_2(\text{acac})_2\text{—AlR}_3$	59	16	25	[14]
$\text{Ti}(\text{acac})_3\text{—AlCl}_3\text{—AlR}_3$	53	34	13	[15]
$\text{Ti}(\text{acac})_3\text{—AlR}_2\text{Cl}$	50	38	12	[19]
$\text{TiCl}_2(\text{OCOR}')_2\text{—AlR}_3 (\text{R}' > 1)$	53	15	32	[14]
$\text{TiF}_4\text{—AlR}_3$	35	—	—	[20]
$\text{TiCl}_2\text{—AlR}_2\text{Cl}$	32	64	4	[21]
$\text{TiCl}_2\text{—AlR}_3$	0	94,5	5,5	[21, 22]
$\text{Ti}(\text{OR}')_4\text{—AlRCl}_2 (\text{Al} : \text{Ti} = 10)$	4	94	2	[16]
$\text{TiCl}_4\text{—AlR}_3 (\text{Al} : \text{Ti} \geq 2)$	0	98	2	[18]
$\text{TiCl}_3(\alpha, \gamma, \delta)\text{—AlR}_3$	—	****	—	[23]
$\text{Ti}(\text{NR}_2')_4\text{—AlRCl}_2$	—	****	—	[24]
$\text{TiCl}_2(\text{OR}')_2\text{—AlR}_3$	21	31	48	[14]
$\text{TiCl}_3(\text{Ind})^{***}\text{—AlR}_3$	22	18	60	[14]
$\text{Ti}(\text{OR}')_4\text{—AlR}_3$	2—12	0	88—98	[25]
$\text{Ti}(\text{NR}_2')_4\text{—AlH}_2\text{NR}_2$	—	—	89—93	[24]
$\text{Ti}(\text{NR}_2')_4\text{—AlR}_3$	—	—	****	[24]

* L — 2-метилтетрагидрофуран.

** acac — ацетилацетон.

*** Ind — инденил.

**** Цепь полимера состоит преимущественно из данного вида звеньев.

цепей ($P\text{—MX}_n$) может находиться в различных валентных состояниях и содержать те или иные группировки (X) у реакционного центра. Изменяется состояние активного центра и при варьировании полиморфной модификации соединения переходного металла. Учет этих факторов открывает широкие возможности регулирования стереоспецифичности каталитических систем [3] за счет изменения природы переходного металла, его валентности и строения лигандов X. Так, на примере хромсодержащих катализаторов [4] было показано, что варьирование лигандов позволяет реализовать все возможные микроструктуры полибутадиена и полиизопрена.

Подобная универсальность свойственна и титансодержащим каталитическим системам. Титановые системы циглеровского типа позволяют получать высокостереорегулярные полибутадиены всех возможных микроструктур (табл. 1), близкая картина наблюдается и при использовании металлоорганических соединений титана (табл. 2). В полиизопрене, полученном на титановых системах циглеровского типа, 1,2-звенья, как правило, отсутствуют (табл. 3). Лишь на бензильных производных образуется до 6—7% 1,2-звеньев (табл. 4).

Исследования полимеризации двух сопряженных диенов, за исключением пиперилена (см. табл. 5), не носят систематического характера и не охватывают широкого круга каталитических систем. Поэтому трудно судить о стереорегулирующей избирательности титановых систем по отношению к этим мономерам.

ТАБЛИЦА 2

Микроструктура полибутадиена, полученного на титансодержащих соединениях со
связью титан — углерод
(R — бензил, растворитель — толуол)

Каталитическая система	Содержание звеньев, %			Ссылки
	1,4-цис	1,4-транс	1,2-	
R ₃ TiI	97	1	2	[37—41]
R ₂ TiI—AlR ₃ '	96	2	2	[41]
R ₃ Ti—AlR ₂ 'I	93	4	3	[41]
R ₂ TiI	91	7	2	[41]
RTiI ₂ —AlR ₃ '	90	7	3	[41]
R ₃ TiI*	81	15	4	[40]
RTiI	68	29	3	[41]
R ₃ TiBr	66	13	21	[40]
(CH ₃) ₃ SiCH ₂ TiCl ₃ —C ₂ H ₅ Li	64	32	4	[42]
(CIC ₆ H ₄ —CH ₂) ₄ Ti	60,4	22,2	17,4	[43]
R ₂ TiCl	54	8	38	[41]
R ₃ TiCl	35	19	46	[40]
RTiI ₂	32	55	13	[41]
R ₄ Ti	26	15	59	[37, 38, 40]
R ₃ Ti	25	13	62	[44]
трис-п-Пентенилтитан	—	—	60	[45]
[(CH ₃) ₃ SiCH ₂] ₃ Ti	15	18	67	[42]
[C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ SiCH ₂] ₃ Ti	0	17	83	[42]
[(CH ₃) ₃ SiCH ₂] ₄ Ti—C ₂ H ₅ Li	0	8	92	[42]
(CH ₃) ₃ SiCH ₂ TiCl ₃	—	88,8	—	[46]
RTiCl ₂	0	90	10	[41]
R ₄ Ti—AlCl ₃ (1 : 4)	0	100	0	[43]

* Растворитель — гексан.

ТАБЛИЦА 3

Микроструктура полиизопрена, полученного на различных титансодержащих
каталитических системах (R, R' — алкильные радикалы)

Каталитическая система	Содержание звеньев, %			Ссылки
	1,4-цис	1,4-транс	3,4-	
TiCl ₄ —AlR ₃ (Al : Ti ≈ 1)	95—99,5	—	—	[1, 6, 26, 27]
TiCl ₂ (acac) ₂ —AlR ₂ Cl	97,5	1,4	1,1	[28]
Ti(OR') ₄ —Br ₂ —AlR ₃	97,1	0	2,9	[29]
Ti(OR') ₄ —AlBr ₃ —AlR ₃	96—97	—	—	[30, 31]
Ti(OR') ₄ —AlBr ₃ —AlR ₂ Cl	97	0	3	[32]
Ti(OR') ₄ —R ₃ Al ₂ Cl ₃	96,5	0	3,2	[33]
Ti(OR') ₄ —AlRCl ₂ (Al : Ti = 4)	96	0	4	[16, 34]
TiI ₄ —AlR ₃	*	—	—	[6]
β-TiCl ₃ —AlR ₃	85	0	15	[23]
β-TiCl ₃ —AlR ₂ Cl	85	0	15	[23]
Ti(OR') ₄ —AlRCl ₂ (Al : Ti = 10)	58	38	3	[16]
TiCl ₂ —AlR ₃	0	88	12	[21]
TiCl ₃ (α, γ, δ)—AlR ₃	0	91	9	[23, 35]
Ti(O — трет-R') ₄ —AlRCl ₂	—	*	—	[34]
TiCl ₄ —AlR ₃ (Al : Ti = 2)	—	*	—	[36]
Ti(OR') ₄ —AlR ₃	—	—	93—99	[25]

* Цепь полимера состоит преимущественно из данного вида звеньев.

1. Влияние лигандного окружения у атома титана на стереоспецифичность и активность катализаторов

В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, характеризующие структуру активных центров циглеровских катализаторов, но по микроструктуре полидиена можно судить о специфике активных центров, хотя бы в плане сравнительной их оценки.

ТАБЛИЦА 4

Микроструктура полиизопрена, полученного на титансодержащих соединениях со связью титан — углерод

(R — бензил, растворитель — толуол)

Каталитическая система	Содержание звеньев, %				Ссылки
	1,4-цис	1,4-транс	3,4-	1,2-	
трис-п-Пентенилтитан — Al_2O_3	91	0	9	0	[45]
R_3TiI	87	0	13	0	[47]
R_3TiBr	69	0	27	4	[47]
$\text{R}_4\text{Ti} — \text{Al}_2\text{O}_3$	60	0	—	—	[48]
трис-п-Пентенилтитан	24	43	30	3	[45]
R_3TiCl	19	36	39	6	[47]
R_4Ti	0	75	18	7	[47]
R_2TiBr_2	0	94	6	0	[47]

ТАБЛИЦА 5

Микроструктура полипиперилена, полученного на различных титансодержащих каталитических системах

Каталитическая система	Содержание звеньев, %			Ссылки
	цис-	транс-	3,4-	
$\text{Ti}(\text{OR}')_4 — \text{AlR}_3$	80—85	9—15	3—5	[49—50]
$\text{Ti}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})_4 — \text{AlR}_3$	73	17	10	[51, 52]
$\text{TiBz}_4 — \text{AlBz}_3 — \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$	66	23	11	[52]
$\text{TiCl}_4 — \text{AlR}_3$	61	36	3	[53]
$\text{TiBz}_4 — \text{AlR}_3$	57	42	1	[54, 55]
$\text{TiBz}_4 — \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$	53	35	12	[52]
$\text{CpTiCl}_3 — \text{AlR}_2\text{Cl}$	36	63	1	[56]
$\text{TiI}_4 — \text{AlR}_3$	6	92	1	[57]

Обозначения. R' — алкил, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$ — ментол, Bz — бензил, Cp — циклопентадиенил.

Как видно из табл. 1, при полимеризации бутадиена титансодержащая система обладает высокой цис-регулирующей способностью только в том случае, если в ее состав входит иод, причем при оптимальном соотношении компонентов не столь существенно, в каком виде в систему вводится этот элемент: в исходном соединении титана (TiI_4 , TiI_2Cl_2), в элементарном виде (I_2) или в составе других компонентов (AlI_3 , AlR_2I). Бензильные производные титана дают любопытный пример того, что наличие иода у атома титана в активном центре еще не обеспечивает высокой цис-регулирующей способности катализатора при полимеризации бутадиена. Так, наблюдается резкое различие в стереоспецифичности $\text{R}'_2\text{TiI}$ (91% 1,4-цис-) и $\text{R}'\text{TiI}_2$ (32% 1,4-цис-звеньев) [41]. Весьма показательно, что система $\text{R}'\text{TiI}_2 — \text{AlR}_3$, если о ней судить по микроструктуре полибутадиена (см. табл. 2), вероятно, идентична по своим активным центрам катализатору $\text{R}'_2\text{TiI}$.

Данные по микроструктуре полибутадиена дают основание предполагать, что во всех случаях использования иодсодержащих циглеровских систем (см. табл. 1) образуются одинаковые активные центры с иодом в координационной сфере атома титана. Подтверждением этого служат также результаты изучения веществ, образующихся в системах $\text{TiI}_4 — \text{AlR}_3$ и $\text{TiCl}_4 — \text{I}_2 — \text{AlR}_3$ [58]. Было обнаружено, что в тройной системе протекают реакции восстановления и обмена галогена, в осадке находится органотитаниодид $\text{Ti}(\text{III})$. При восстановлении тетрахлорида титана диэтилалюминийбромидом количество брома, присоединившегося к титану, также заметно больше, чем можно было ожидать, исходя из статистического перераспределения галогенов [59]. Легкость замены хлора у титана на бром или иод выявлена и при обработке TiCl_3 некоторыми бром- и иодсодержащими соединениями (AlI_3 , AlR_2I , AlBr_3 , AlRBr_2 , AlR_2Br), что сопровождается изменением стереоспецифичности

действия системы $\text{TiCl}_3 - \text{AlR}_2\text{Cl}$ [60]. Полагают [61], что легкость обмена галогенами между TiCl_4 и AlR_2I обусловлена тем, что больший по размеру ион титана предпочтительно присоединяет более поляризуемый (больший по размеру) ион иода, тогда как алюминий предпочтительно присоединяет меньший по размеру ион галогена — хлор.

Если судить по микроструктуре полидиенов (табл. 1 и 3), подобные обменные реакции происходят и в тех случаях, когда в каталитической системе исходное соединение титана не содержит галоген, а представляет собой алкоголят, амид или ацетилацетонат. Так, при введении в систему $\text{Ti}(\text{асас})_3 - \text{AlR}_3$ добавок AlI_3 , AlBr_3 , AlCl_3 [15] содержание 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене составляет 72, 64 и 53% соответственно. Эти результаты еще раз подтверждают наличие обменных процессов и появление галогена у атома титана в активном центре. Судя по микроструктуре полибутадиенов [15], обменные реакции, приводящие к образованию каталитических комплексов на основе тригалогенида титана, не протекают полностью. В системах не исключено одновременное наличие разнотипных активных центров, особенно в присутствии AlBr_3 и AlCl_3 , об этом можно судить по несколько завышенному числу 1,2-звеньев в полимере, что характерно для активных центров, которые формируются на основе соединений титана со связью $\text{Ti} - \text{O}$.

Для титановых систем, обеспечивающих 1,4-*транс*-полимеризацию бутадиена и изопрена, наличие галогена в составе того или иного компонента также обязательно. Следует отметить системы $\text{TiCl}_4 - \text{AlR}_3$ ($\text{Al} : \text{Ti} > 2$), α -, γ -, δ - $\text{TiCl}_3 - \text{AlR}_3$, $\text{TiCl}_2 - \text{AlR}_3$, которые высокостереоспецифичны при *транс*-полимеризации бутадиена и изопрена. Однако проявление такой однотипной регулирующей способности независимо от природы мономера наблюдается далеко не во всех случаях. Так, система $\text{Ti}(\text{n-OR}')_4 - \text{AlRCl}_2$ ($\text{Al} : \text{Ti} = 10$) приводит к образованию кристаллического 1,4-*транс*-полибутадиена, тогда как в этих же условиях образуется полиизопрен, содержащий всего 38% 1,4-*транс*-звеньев [16]. При снижении соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ до 4–6 указанная система становится *цис*-регулирующей по отношению к изопрену и дает полибутадиен со смешанной микроструктурой.

Данные по химическому анализу и по дифракции рентгеновских лучей продуктов реакции между $\text{Ti}(\text{n-OR}')_4$ и AlRCl_2 показали, что при $\text{Al} : \text{Ti} = 4$ нерастворимая часть почти нацело состоит из кристаллов β - TiCl_3 [16]. По данным спектров ЯМР был сделан вывод, что обменная реакция $\text{Ti}(\text{OR}')_4 + \text{AlRCl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{AlR}(\text{OR}')\text{Cl}$ протекает в гомогенной фазе и предшествует восстановлению титана. В спектре ЭПР реакционной смеси, в которой уже образовались нерастворимые соединения, наблюдается широкий сигнал с g -фактором 1,959, который приписан хлориду $\text{Ti}(\text{III})$ с адсорбированным алкилом алюминия. Следовательно, при соотношении $\text{Al} : \text{Ti} \simeq 4$ в системе $\text{Ti}(\text{n-OR}')_4 - \text{AlRCl}_2$ формируются активные центры, идентичные по своему строению активным центрам каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{AlR}_3$ ($\text{Al} : \text{Ti} \simeq 1$). В пользу этого свидетельствует и микроструктура полибутадиена и полиизопрена, образующихся в этих случаях.

Своеобразие систем $\text{Ti}(\text{OR}')_4 - \text{AlRCl}_2$ состоит в зависимости их стереоспецифичности от природы радикала OR' и растворителя [34]. Тетраалкоголяты титана с первичными радикалами как линейного, так и разветвленного строения независимо от природы растворителя образуют *цис*-регулирующие системы, тогда как титанаты с третичными радикалами приводят к получению *транс*-полиизопрена. Наиболее интересные результаты получены в случае титанатов с вторичными радикалами: в алифатических растворителях образуется *цис*-полиизопрен, тогда как переход к ароматическим растворителям приводит к инверсии стереоспецифичности и формированию *транс*-полиизопрена. Результаты изучения этих систем в различных растворителях методом ЭПР были интерпретированы [34] как свидетельство образования α - или β -кристаллических модификаций TiCl_3 . Причина этого состоит в том, что на структуру титанатов в растворе (мономерная или полимерная форма) влияет как

строение радикала — OR' , так и природа растворителя [62]. Во всех случаях, когда исходный алкоголь имеет полимерную форму, происходит 1,4-*цис*-полимеризация, мономерные alcoголы приводят к получению 1,4-*транс*-полиизопрена. Длина связи $Ti—Ti$ меньше в случае полимерной формы alcoголята, и, как полагают [34], после реакции с $AlRCl_2$ указанное различие сохраняется, что и соответствует различным модификациям $TiCl_3$, у которых расстояние между атомами титана составляет 3,54 и 2,91 Å для α - и β -форм соответственно [63]. Иными словами, «заготовка» для образования α - или β -формы $TiCl_3$ имеется уже в исходном растворе alcoголята и предопределяет стереоспецифичность катализатора $Ti(OR')_4—AlRCl_2$.

Можно предположить, что в случае систем $Ti(NR_2')_4—AlRCl_2$ [24] происходят аналогичные реакции образования $TiCl_3$.

Для формирования полидиена преимущественно 1,4-структуры наличие галогена у атома титана не всегда является обязательным. Так, 1,3-пентадиен на системах $Ti(OR')_4—AlR_3$ образует изотактический полимер с преимущественным содержанием 1,4-*цис*-звеньев [50]. С другой стороны, использование галогенида титана также не всегда обеспечивает образование 1,4-полидиена. Полимеризация 4-метилпентадиена-1,3 на системах $TiCl_4—AlR_3$ или $\alpha-TiCl_3—AlR_3$ приводит к получению кристаллического полимера 1,2-структуры, система $Ti(OR')_4—AlR_3$ также образует 1,2-полимер, но аморфный [64].

Таким образом, при обилии разновидностей высокостереоспецифичных титановых систем набор формирующихся активных центров (не только в избирательности действия, но и по составу и строению), по-видимому, значительно уже. Результаты, которые могли бы непосредственно подтвердить идентичность активных центров у ряда систем, пока отсутствуют. Тем не менее данные о микроструктуре полидиенов, о взаимодействии компонентов систем и о составе соответствующих продуктов дают основание для такого вывода. Накопленный материал по различным титановым системам еще раз подтверждает мнение [65] об отсутствии каких-то «специализированных» атомов или групп, ответственных за проявление стереоспецифичности при полимеризации диенов на металлокомплексных катализаторах. В силу этого каталитические системы и проявляют самую разнообразную стереорегулирующую способность, особенно при варьировании мономера. Данная особенность существенно затрудняет поиск путей регулирования стереоспецифичности этих катализаторов. Тем не менее некоторые закономерности прослеживаются достаточно четко. Прежде всего это касается влияния галогенов на стереоспецифичность.

Природа галогена в системах $TiHal_4—AlR_3$ определяет микроструктуру полибутадиена: содержание *цис*-звеньев максимально в случае иодсодержащих систем и минимально — в случае фторсодержащих. При этом уменьшение числа *цис*-звеньев идет за счет возрастания *транс*-структур, доля 1,2-звеньев практически не меняется. Стереорегулирующая способность моногалогидных производных тетрабензилтитана также зависит от природы галогена. Аналогично системам циглеровского типа максимальное число *цис*-звеньев образуется на иодсодержащих производных (см. табл. 2). Однако в этом случае уменьшение числа *цис*-звеньев в макроцепях, отвечающих ряду I-, Br- и Cl-содержащих катализаторов, происходит прежде всего за счет увеличения доли 1,2-звеньев. Отсутствие галогена в производных титана со связью $Ti—C$ (см. табл. 2) приводит к образованию полимера с преобладающим содержанием 1,2-звеньев, причем, как видно из микроструктуры полибутадиена, полученного на $(ClC_6H_4—CH_2)_4Ti$ [43], для преимущественного 1,4-присоединения звеньев обязательно наличие связи $Ti—Hal$. Введение хлора в ароматическое кольцо также существенно меняет стереорегулирующую способность тетрабензилтитана. С этим хорошо согласуются и результаты, полученные при полимеризации бутадиена в присутствии систем циглеровского типа на основе $TiCl_2(OCOCF_3)_2$ и $TiCl_2(OCOCF_3)_2$ [14]. Содержание *цис*-звеньев в полимере при этом составляет 60 и 38% соот-

ТАБЛИЦА 6

Влияние природы галогена на стереорегулярность
полибутадиена, полученного на каталитических системах,
содержащих галогенпроизводные *d*- и *f*-элементов

Галоген	Содержание 1,4- <i>цис</i> -звеньев				
	Ti	Co [67]	Ni [67]	Nd [68]	U [69]
F	35	93	98	95,7	—
Cl	55	98	85	96,2	99,0
Br	85	91	80	96,8	98,5
I	95	50	10	96,7	98,5

Примечание. Микроструктура полибутадиена, полученного на системах $TiNaI_4 - AlR_3$, указана в соответствии с данными табл. 1.

ветственно, тогда как число 1,2-звеньев сохраняется на одном уровне. Таким образом, галоген оказывает заметное влияние на стереорегулирующую способность катализатора за счет изменения электронной плотности на титане также и в том случае, когда он входит в состав титанового компонента, но не образует непосредственно связи $Ti - NaI$.

Необходимо отметить, что влияние природы галогена на стереоспецифичность титановых систем при полимеризации бутадиена несколько отличается от систем с другими переходными металлами (V, Cr, Co, Ni, Mn, Fe). Действие этих металлов (M) было сопоставлено в системах $M(acac)_n - AlR_3 - AlX_3$ ($X = Cl, Br, I$), при этом содержание 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене во всех случаях, кроме титана, растет в ряду $Cl > Br > I$ при прочих равных условиях [15]. Авторы работы [15] установили, что содержание 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене, полученном на титановых системах, линейно уменьшается с ростом сродства к электрону (*eV*) галогена, присутствующего в системе. У соединений других металлов (V, Cr, Co, Ni) наблюдается прямая зависимость между величиной *eV* и содержанием звеньев *цис*-структуры в полибутадиене. Особое поведение титана отмечено [66] и при изучении спектров ЯМР галоидных производных *бис*-циклопентадиенилтитана: наблюдался обратный порядок для галогенов при оценке кажущейся энергии отрыва электронов от атома титана.

Представленные в табл. 6 данные подтверждают, что влияние галогена на стереоспецифичность ионно-координационных систем разнообразно и определяется природой переходного металла. Лишь стереоспецифичность систем на основе *f*-элементов не зависит от природы галогена.

При полимеризации изопрена на титановых системах циглеровского типа резкая зависимость микроструктуры полимера от природы галогена не отмечается. Однако на моногалоидных производных тетрабензилтитана (см. табл. 4) общий ход изменения числа звеньев *цис*-структуры в полиизопрене при переходе от иод- к бром- и хлорсодержащим производным соответствует зависимости, наблюдаемой при полимеризации бутадиена на этих же соединениях.

Замена атомов галогена в $TiNaI_4$ на заместители другой химической природы существенно изменяет стереорегулирующую способность каталитических систем. Отдельные примеры этого приведены в табл. 1, 3, 5. Замена в титановом компоненте связей $Ti - NaI$ на связи $Ti - O$ приводит к увеличению доли 1,2-присоединения в полибутадиене. Так, для систем на основе $TiCl_4$, $TiCl_2(OCOCH_3)_2$ и $TiCl(OCOCH_3)_3$ содержание 1,2-звеньев в полимере составляет 14, 21 и 42% соответственно [14]. Такая же зависимость проявляется в ряду $TiCl_4$, $TiCl_2(OC_4H_9)_2$ и $Ti(OC_4H_9)_4$ — 14, 48 и 73% 1,2-звеньев соответственно [14]. В указанных рядах отмечается резкое снижение скорости полимеризации. Акт присоединения 1,2-звена происходит примерно в 300 раз медленнее, чем 1,4-*цис*-звена, о чем свидетельствует сопоставление констант скоростей

реакции роста цепи полибутадиена при использовании каталитических систем на основе $Ti(OR')_4$ и TiI_2Cl_2 [70].

Данные, полученные для систем на основе дихлорацетоксипроизводных титана, показывают, что с увеличением электроотрицательности ацидолиганда содержание 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене уменьшается [14]. Аналогичная картина отмечается и для дихлорпроизводных титана, содержащих анионы масляной кислоты или ее хлорпроизводных. Во всех этих случаях содержание 1,4-*цис*-звеньев уменьшается за счет *транс*-структур, тогда как 1,2-присоединение в цепи, независимо от наличия и природы галогена в ацидолигандах, сохраняется на одном уровне.

Можно предположить, что прежде всего именно изменение химической природы заместителей у атома переходного металла (а не сопутствующие этому стерические факторы, которые тем не менее требуется учитывать) оказывает влияние на каталитические характеристики активного центра. Так, увеличение длины или объема заместителя одной химической природы у атома титана не влияет на стереоспецифичность катализатора [14, 70]. На примере систем $Ti(OR')_4 - AlR_3$ показано [70], что при варьировании радикалов R' в пределах гомологического ряда микроструктура полибутадиена и константа скорости реакции роста цепи не изменяются. Реакционная способность активных центров сохраняется, однако активность систем падает с ростом R' за счет уменьшения числа этих центров, последнее связано, скорее всего, со стерическими затруднениями при взаимодействии компонентов каталитической системы.

Рассматривая вопрос о возможности регулирования стереоспецифичности каталитических систем ионно-координационного типа, следует также остановиться на результатах, полученных при изучении этих систем в присутствии модифицирующих электронодонорных добавок. Характер изменения стереоспецифичности циглеровских систем при введении электронодонора определяется природой переходного металла. На примере систем $M(acac)_n - AlR_2Cl$ ($M=V, Cr, Co, Ni, Ti$) показано [19], что влияние оснований наиболее заметно для титановых систем; в наименьшей степени изменения микроструктуры происходят при вводе оснований в никельсодержащую систему.

Введение простых эфиров, тиоэфиров, третичных аминов в высоко-стереоспецифичную *цис*-регулирующую систему $TiI_4 - AlR_3$ приводит к ухудшению микроструктуры полибутадиена за счет роста содержания 1,4-*транс*-звеньев, а число 1,2-звеньев практически не меняется. [71, 72]. Степень воздействия простых эфиров на микроструктуру полимера меняется в ряду: диметиловый > метилэтиловый > диэтиловый > дибутиловый эфиры, что совпадает с изменением способности указанных эфиров к комплексообразованию. Аналогичная картина наблюдается и при введении электронодоноров в другую *цис*-регулирующую систему — $TiCl_4 - AlI_3 - AlHCl_2OR_2$ [9]. Содержание *транс*-звеньев в полибутадиене достигает 80% (без изменения содержания 1,2-структур) при введении аминов в систему $TiCl_4 - AlR_3$ [73], которая без этих добавок дает полимер со смешанной микроструктурой. С помощью электронодоноров достигается иногда почти полное обращение стереоспецифичности катализатора. Так, добавка тетрагидротиофена в систему $TiCl_3 \cdot 3AlI_3 - AlR_3$ приводит к образованию полибутадиена, содержащего 88% 1,4-*транс*-звеньев, тогда как в отсутствие основания Льюиса система обладает высокой *цис*-регулирующей способностью [74].

Добавки электронодоноров к системам на основе галогенидов титана не меняют соотношения между суммой 1,4- и 1,2-звеньев в цепи полибутадиена, но направляют процесс в сторону более интенсивного образования 1,4-*транс*-звеньев. На основании концепции *анти* — *син*-изомеризации концевго звена [75] предполагается, что основания сдвигают равновесие в сторону образования *син*-комплекса, ответственного за появление в цепи звеньев *транс*-структуры.

Влияние строения электронодоноров на стереоспецифичность системы $TiCl_4 - AlR_3$ при полимеризации изопрена прослежено [76] на примере ряда тетраалкилдиаминов, и, меняя дозировку N,N,N',N'-тетраметилдиамино-4,4-дифенилметана, удалось плавно регулировать стереоспецифичность системы.

В противоположность *цис*-регулирующим галогенсодержащим титановым системам циглеровского типа добавки электронодоноров к трибензилтитаниодиду приводят в среде толуола к обогащению 1,2-звеньями полибутадиена и 3,4-звеньями полиизопрена [40, 47].

Роль электронодонорных добавок недостаточно выявлена. В ряде случаев они (например, вода, спирты) могут реагировать как с соединением переходного металла, так и с металлорганическим сокатализатором. Основная же причина воздействия оснований на стереоспецифичность систем, вероятно, связана с их способностью координироваться на атоме переходного металла, менять его лигандное окружение (электронную плотность) и за счет этого влиять на реакционную способность активного центра.

2. Влияние природы металлорганического компонента на активность и стереоспецифичность катализатора

В качестве металлорганического компонента (сокатализатора) в циглеровских системах используются главным образом органические производные металлов I—III групп периодической системы. Несмотря на многообразие сокатализаторов, наибольшее распространение при полимеризации бутадиена и изопрена получили алюминийорганические соединения (АОС). Хотя присутствие сокатализатора не всегда обязательно для осуществления ионно-координационной полимеризации, он может оказывать существенное влияние на особенности процесса.

Микроструктура полиизопрена, полученного на тетрахлориде титана (табл. 7), существенно не зависит от природы металлорганического соединения, во всех случаях идет процесс *цис*-полимеризации. Отличительной особенностью систем на основе АОС является их высокая каталитическая активность, сочетающаяся с высокой стереорегулирующей способностью (табл. 7 и 8).

В качестве сокатализаторов при полимеризации изопрена наименее стереоспецифичны алюминийборгидрид и магнийорганические соединения, при использовании которых получают низкомолекулярные полимеры, содержащие не более 80% *цис*-звеньев. При полимеризации бутадиена TiI_4 , TiI_2Cl_2 в присутствии магнийорганических сокатализаторов

ТАБЛИЦА 7

Зависимость стереоспецифичности систем на основе четыреххлористого титана от природы сокатализатора при полимеризации изопрена

Сокатализатор (СКТ)	СКТ: $TiCl_4$	1,4- <i>цис</i> -звенья, %	Ссылки
AlR_3	≥ 1	95—99,5	[1, 6, 26, 27]
$AlH(Hal)_2 \cdot O(C_2H_5)_2$	1,5—2,2	95—96	[77]
$AlHCl_2 \cdot NR_3$	1,4—1,7	95—96	[78]
$AlH_2Cl \cdot NR_3$	0,5—0,6	96	[78]
$AlH_3 \cdot NR_3$	0,35—0,5	94—95	[78]
$AlH_2(NR_2)$	0,55—0,7	95—96	[78]
$AlH_2(OR) \cdot N(CH_3)_3$	0,6—0,7	94—96	[78]
Полиминоаланы	1,4—1,8	94—96	[79, 80]
AlR_2F	2—50	96	[81]
$[Ca(C_2H_5)_2]_n \cdot Zn(C_2H_5)_2$	0,6—1,5	95—96	[82]
R_3SnH	≥ 1	95—97	[83, 84]
$R_3SiOR' - AlR_2''Cl$	0,5—1	97	[85]
$R_3SnH - AlR_2'Cl$	0,5—6,0	97	[86]
$R_3SnH - AlBr_3$	2—4	95,4	[87]
CdR_2	0,5	90	[88]
AlB_3H_{12}	0,7—1,5	80	[89]
MgR_2	0,8	75	[90]

ТАБЛИЦА 8

Влияние природы алюминийорганического соединения на микроструктуру полидиенов (катализатор TiCl_4 для изопрена, TiI_2Cl_2 для бутадиена) [91]

№ п/п	АОС	Содержание 1,4-цис-звеньев, %	
		полибутадиен	полиизопрен
1	$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$	91	95
2	$\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_{15})_3$	90	96
3	$\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3$	90	96
4	$\text{Al}(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_3$	91	96
5	$\text{Al}\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}\right)_3$	90	96
6	$\text{Al}\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}\right)_3$	90	95
7	$\text{Al}\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}\right)_3$	92	96
8	$\text{Al}\left(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_3$	92	95
9	$\text{Al}\left(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\right)_3$	—	97
10	$\text{Al}\left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}\text{C}_6\text{H}_4\right)_3$	91	96
11	АОС на основе 1,2-полибутадиена	92	96
12	CH_2-CH_2 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Al}-\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9$	92	97
13	$(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	93	96
14	$(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}-\text{N}$ 	92	—
15	$(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}-\text{N}$ 	91	—
16	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_2\text{Al}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	92	97
17	$(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	92	96

[92, 93] образуются полимеры с такой же высокой стереорегулярностью, как и при использовании AlR_3 . Особое место среди сокатализаторов занимают кремний- и оловоорганические соединения (табл. 7), позволяющие работать в широком диапазоне соотношений компонентов каталитической системы, однако молекулярная масса полимеров невысока. Сокатализаторы на основе полииминоаланов $[-\text{AlH}-\text{NR}-]_n$ [80] вызывают быструю полимеризацию диена, полученные при этом полимеры обладают высокой стереорегулярностью и молекулярной массой, малым содержанием гель-фракции. Активность полииминоаланов как сокатализаторов при полимеризации изопрена на TiCl_4 зависит от структуры радикала R, причем наибольшая активность достигается в случае радикалов с вторичным атомом углерода в α - или β -положении к атому азота.

Более детальны данные о влиянии строения АОС на характеристики каталитических систем полимеризации диенов. Прежде всего следует отметить, что изменение строения (длины цепи, разветвленности, цикличности, степени ненасыщенности) углеводородных радикалов в AlR_3 не сопровождается изменением стереоспецифичности каталитических систем (как это показано при использовании галогенидов и тетраалко-

голятов титана [91, 94—97]). Замена алкильных групп на радикалы, содержащие гетероатомы (N, O, Si), также не отражается на микроструктуре полидиенов (табл. 8). Однако, в противоположность стереорегулирующей способности, активность титановых систем при полимеризации и бутадиена, и изопрена в существенной степени зависит от структуры радикалов в алюмоорганическом компоненте. Выявлены следующие основные закономерности.

С увеличением длины алкильного радикала в пределах гомологического ряда АОС скорость полимеризации вначале повышается, а затем

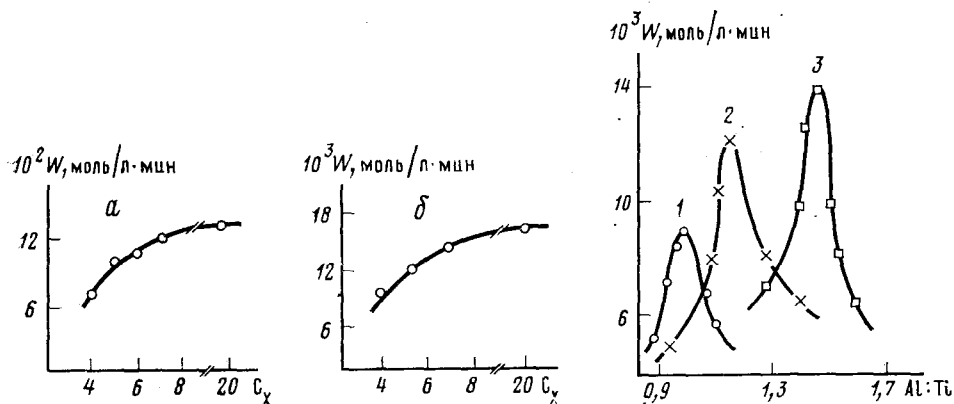


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации (W) бутадиена на $TiI_2Cl_2-AlR_3$ (а) и изопрена на $TiCl_4-AlR_3$ (б) от числа углеродных атомов в алкильном радикале $R(C_x)$; растворитель — толуол; $t^\circ=20^\circ C$; концентрация $TiI_2Cl_2=1,5 \cdot 10^{-3}$, $TiCl_4=2,7 \cdot 10^{-3}$, $C_4H_6=0,82$ и $изо-C_5H_8=1,0$ моль/л [91]

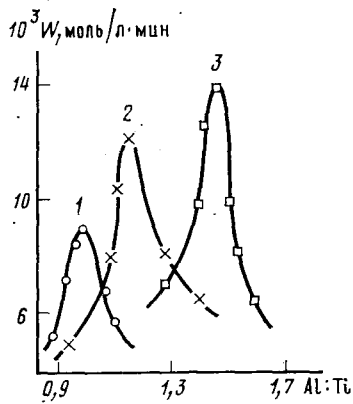


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации изопрена от соотношения $Al:Ti$ в системах $TiCl_4-AlR_3$, где $R=iso-C_4H_9$ (1), $n-C_7H_{15}$ (2), $n-C_{10}H_{21}$ (3); растворитель — толуол, концентрация $TiCl_4=2,7 \cdot 10^{-3}$, мономера $=1,0$ моль/л; $t^\circ=20^\circ C$ [91]

стремится (рис. 1) к насыщению для АОС с длиной радикала, большей C_{12} [91, 94—97]. При этом область каталитической активности смещается (рис. 2) в сторону больших соотношений $Al:Ti$ с ростом R [91, 96,

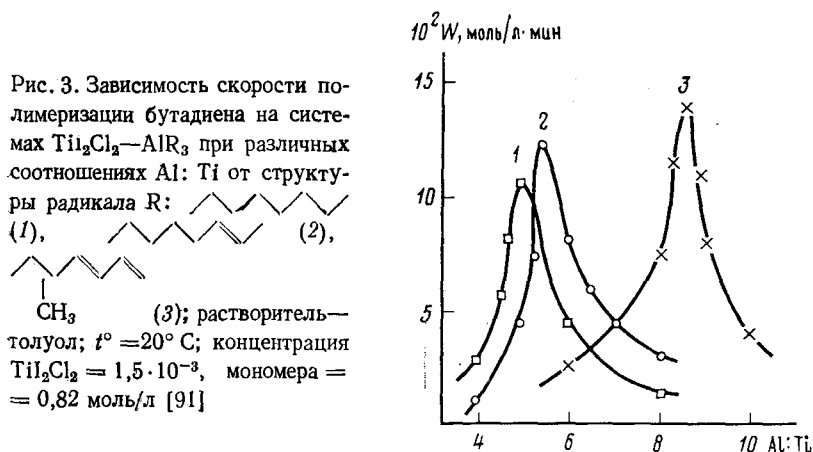


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации бутадиена на системах $TiI_2Cl_2-AlR_3$ при различных соотношениях $Al:Ti$ от структуры радикала R : (1), (2), (3); растворитель — толуол; $t^\circ=20^\circ C$; концентрация $TiI_2Cl_2=1,5 \cdot 10^{-3}$, мономера $=0,82$ моль/л [91]

97]. AlR_3 с разветвленными алкильными группами активнее, чем с линейными. Однако и среди АОС с радикалами изостроения наблюдается повышение активности с увеличением числа углеродных атомов в радикале [94].

При одном и том же числе углеродных атомов скорость полимеризации выше для алюминийтриалкилов с линейными радикалами, чем для AlR_3 с циклическими заместителями. С увеличением объема циклическо-

го радикала активность системы уменьшается. При одинаковом числе углеродных атомов в R скорость полимеризации выше для AlR_3 с двойными связями в радикале по сравнению с насыщенными, причем наличие сопряженных двойных связей приводит к еще большему увеличению скорости (рис. 3) [91, 97].

Замена алкильных групп в AlR_3 на радикалы, содержащие гетероатомы (N, O, Si), приводит к уменьшению активности каталитических систем [91, 97].

Следовательно, увеличение активности титановых каталитических систем способствует применению алюминийорганических соединений, содержащих в углеродных радикалах 8—10 углеродных атомов и двойные связи, в особенности сопряженные. Можно надеяться, что в случае использования гель-иммобилизованных АОС удастся еще больше уве-

ТАБЛИЦА 9

Влияние структуры AlR_3 на константу скорости реакции роста (k_p), содержание активных центров (C_a) и константу передачи цепи на AlR_3 (k_o^{Al}) при полимеризации бутадиена и изопрена на титансодержащих системах $\text{TiHal}_4\text{—AlR}_3$ (растворитель — толуол, $t = 25^\circ \text{C}$) [97]

Условия реакции	AlR_3	$k_p \cdot 10^{-3}$, л/моль·мин	$C_a / C_{\text{Ti}} \cdot 10^3$	$k_o^{\text{Al}} \cdot 10^{-3}$, л/моль·мин
TiI_2Cl_2 ; Al:Ti = 7, бута- диен	Al (<i>изо</i> - C_4H_9) ₃	7,4	1,5	3,4
	Al ($-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$) ₃	7,4	3,6	1,5
TiCl_4 ; Al:Ti = 1,1; изоп- рен	Al (<i>изо</i> - C_4H_9) ₃	1,0	0,3	0,2
	Al ($-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$) ₃	1,0	0,7	0,1
	Al ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) ₃	1,0	1,0	0,1

личить активность катализаторов при сохранении их высокой стереоспецифичности, тем более, что недавнее сообщение [98] подтверждает такую возможность.

Таким образом, при изменении заместителей в пределах гомологического ряда у атома алюминия в сокатализаторе, как и в случае подобного варьирования заместителей у атома переходного металла, стереоспецифичность ионно-координационных систем при полимеризации диенов сохраняется неизменной, но меняется их активность. При таком варьировании образуются одинаковые по строению и реакционной способности активные центры. В пользу этого свидетельствуют, помимо данных о микроструктуре, следующие факты. Форма сигналов ЭПР-спектров продуктов реакции в системах $\text{TiI}_2\text{Cl}_2\text{—AlR}_3$ и $\text{Ti(OR')}_4\text{—AlR}_3$ не зависит от длины радикала R [96]. Значение энергии активации реакции роста цепи также не зависит от длины и строения углеводородного радикала R при полимеризации изопрена на $\text{TiCl}_4\text{—AlR}_3$ и составляет 5—6 ккал/моль [91, 99]. Все изменения активности каталитических систем, связанные с различиями в строении радикалов АОС и не сопровождающиеся изменением микроструктуры полимеров, обусловлены разной концентрацией активных центров, тогда как реакционная способность этих центров (k_p) не меняется (табл. 9).

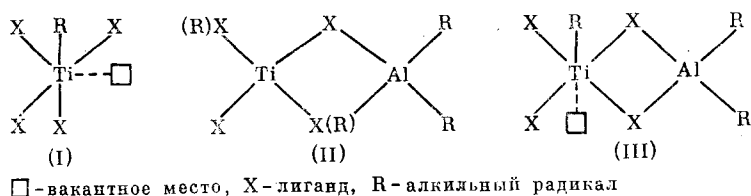
Повышение молекулярной массы полидиенов при использовании высших AlR_3 связано с увеличением времени роста макроцепей за счет уменьшения константы передачи цепи на AlR_3 с ростом R (табл. 9).

III. СТРОЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И ИХ СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Исследование механизма стереоспецифичной полимеризации диенов непосредственно связано со структурой активных центров.

Общепринятым считается, что полимеризация протекает по связи переходный металл—углерод, а сокатализатор при этом выполняет роль комплексообразователя, восстановителя и алкилирующего агента. Однако вопрос о том, входит ли металлорганическое соединение в состав активного центра полимеризации, т. е. вопрос о моно- или биметаллическом строении активных центров, по-прежнему дискуссионен.

Существует мнение [100—103], что активный центр (I) включает только алкилированное соединение переходного металла. Однако подобное строение активного центра не позволяет объяснить влияние природы металлорганических соединений на стереоспецифичность каталитических систем.



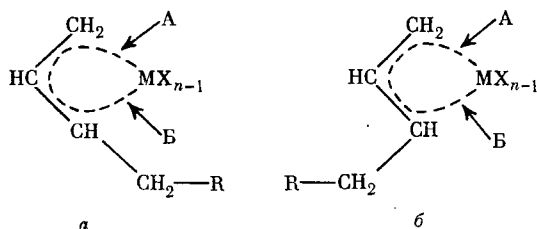
Биметаллическое строение активных центров (II) предполагает важную роль металлорганического компонента в их создании [104—107], более значительную, чем просто стабилизация алкилированного соединения переходного металла через галоидные мостики [108, 109]. Так, в работах Минскера и соавт. [106, 107, 110] квантовохимическими расчетами была показана большая вероятность роста полимерной цепи с участием группировки $\overset{\delta+}{\text{Al}}-\text{R}-\text{Ti}$, тогда как механизм Косси [101, 102] предусматривает рост цепи только по связи $\text{Ti}-\text{R}$. Полагают [106, 107, 110], что АОС, координируясь с соединением титана, принимает непосредственное участие в реакции присоединения мономера к растущей цепи путем одновременной электрофильной (со стороны атома Ti) и нуклеофильной (со стороны атома Al) атаки мономера.

В соответствии со схемой активного центра (III) рост полимерной цепи осуществляется на переходном металле, а соединение алюминия является одним из лигандов переходного металла [111—113]. При этом АОС, находясь во второй координационной сфере переходного металла, не может, согласно [112], заметным образом влиять на реакционную способность активного центра. Таким образом, третий тип активных центров, отдавая предпочтение главенствующей роли соединения переходного металла, учитывает и заметную роль АОС в создании и стабилизации активных центров. Этот тип активных центров (III) позволил объяснить [114] независимость реакционной способности активных центров от природы АОС при ионно-координационной полимеризации α -олефинов. Проведенный нами комплекс исследований [91, 97, 99] с использованием большого числа различных по строению алюминийтриалкилов показал, что и при полимеризации диенов, вероятнее всего, реализуются активные центры типа (III), так как реакционная способность активных центров титановых систем не зависит от строения алюминийорганического компонента.

Хотя представления о том, что структуру активных центров при полимеризации диенов моделируют π -аллильные комплексы переходных металлов, становятся общепринятыми, остается дискуссионным вопрос о причинах стереорегулирования, т. е. о факторах, обуславливающих формирование макроцепей полидиенов со звеньями 1,4-цис-, 1,4-транс-, 1,2- или 3,4-структуры. В литературе по этому поводу преобладают следующие две концепции.

Концепция *цис-транс*-геометрического контроля [115—117], учитывает наличие двух двойных связей в сопряженных диенах. Если диен координируется на активном центре двумя двойными связями, то при последующем его вхождении в растущую цепь образуется звено с 1,4-*цис*-конфигурацией. При монодентатной координации диена получают полимеры, содержащие 1,4-*транс*- или 1,2-звенья. Таким образом, координация мономера, а следовательно, и стереорегулярность полимера зависят от матричного действия катализатора. Активные центры с одной вакансией (одним координационным местом), например, $\alpha\text{-TiCl}_3$, допускают возможность использования только одной двойной связи диена в *S-транс*-форме, в то время, как на центрах с двумя вакансиями (например, кристаллическая решетка $\beta\text{-TiCl}_3$) возможна координация молекул диена с использованием либо одной, либо двух двойных связей (*S-цис*-форма) связей [118]. Фурукава [65] предположил, что микроструктура полидиенов, определяющаяся способом координации мономера, зависит от электронной плотности на атоме переходного металла. Вероятность моно- и бидентатной координации мономера обусловлена, согласно [119], различием в энергетических уровнях орбиталей переходного металла, принимающих участие в связи с π -орбиталями диена, и высших занятых орбиталей диена. В соответствии с предлагаемым механизмом, 1,4-*цис*-полидиены получают в случае близости энергетических уровней связывающих орбиталей металла и высших занятых орбиталей мономера; при значительном различии энергетических уровней образуются полимеры с 1,2- или 1,4-*транс*-структурой. Электроотрицательность лигандов, оказывающая влияние на положение энергетических уровней орбиталей переходного металла, является важным фактором стереорегулирования.

Согласно другой концепции, стереорегулярность полимерных цепей определяется не координацией мономера на активном центре, а связью π -алкенильный полимер — переходный металл, причем *анти*-форма *a* отвечает *цис*-присоединению, а *син*-форма *б* — *транс*-звеньям.



По мнению авторов [116, 119], *анти* — *син*-ориентация должна зависеть от координационной способности двойной связи, находящейся рядом с π -алкенильной связью на конце макромолекулы (т. е. от предпоследней двойной связи), а геометрическая конфигурация π -алкенильного конца растущей цепи не имеет значения. Однако в работах [75, 120—125] стереоспецифичность действия катализатора приписывается конфигурации π -алкенильного звена растущей цепи. В пользу этого варианта свидетельствуют данные работы [126], в которой методом ПМР-спектроскопии установлена очень малая возможность координации предпоследних двойных связей растущей цепи.

Согласно работам [75, 122, 124, 125], сопряженный диен всегда выступает как бидентатный лиганд, что энергетически более выгодно для сопряженных диенов, поэтому первичные акты присоединения мономера ведут только к *анти*-конфигурации π -алкенильного центра. Содержание 1,4-*цис*- или 1,4-*транс*-структур определяется соотношением скоростей роста цепи и реакции *анти*—*син*-изомеризации активного центра: более высокая скорость роста цепи приводит к тому, что при внедрении мономера по π -алкенильной связи первично сформированного *анти*-комплекса получается полимер с 1,4-*цис*-структурой звеньев, а при низких скоростях роста цепи возрастает роль реакции *анти* — *син*-изомеризации ак-

тивных центров и образуются термодинамически более стабильные *син-π*-комплексы, которые дают звенья с 1,4-*транс*-структурой. Такие взаимные превращения структур протекают довольно легко для простых соединений [127]; *анти* — *син*-изомеризация *π*-алкенильных комплексов некоторых переходных металлов была обнаружена и при полимеризации диенов [128—131], причем скорость превращения зависит от структуры алкильного заместителя диена.

Координированная молекула диена может входить в растущую цепь либо со стороны А, тогда образуются полимерные цепи с 1,4-звеньями, либо со стороны Б, что приводит к возникновению полимеров с 1,2-структурой звеньев.

О факторах, направляющих процесс стереоспецифической полимеризации в сторону образования 1,4- или 1,2(3,4)-полимера, известно очень мало, тем не менее экспериментальные данные косвенно свидетельствуют о том, что эти факторы могут зависеть и от мономера, и от катализатора. Так, сопоставление результатов полимеризации бутадиена и 4-метилпентадиена-1,3 на $\alpha\text{-TiCl}_3\text{—AlR}_3$ показало [132], что в обоих случаях внедрение мономера идет по той связи Ti—C *π*-аллильного комплекса на конце цепи, которая содержит наименее замещенный, а следовательно, и наиболее реакционноспособный углеродный атом. Но такой подход не может объяснить образование 1,2-полибутадиена. Исходя из того, что в большинстве полибутадиенов с преобладающим содержанием 1,2-звеньев (в том числе полученных и на $\text{Ti(OR')}_4\text{—AlR}_3$) оставшиеся звенья имеют почти исключительно 1,4-*цис*-структуру, авторы работы [132] считают, что мономер в этих системах всегда координируется как бидентатный лиганд, а *π*-аллильный комплекс на конце цепи имеет *анти*-структуру. Однако в таких системах предполагается такая геометрия каталитического комплекса, что концевой углеродный атом координированного мономера может находиться ближе (на расстоянии длины связи) к более замещенному, хотя и менее реакционноспособному третьему углеродному атому в *π*-аллильной группировке. В силу этого внедрение мономера идет преимущественно по направлению Б и образуется 1,2-полибутадием.

Такой подход, учитывающий сугубо пространственные, геометрические характеристики активного центра, видимо, следует признать полезным. Действительно, наличие у атома титана объемистых лигандов во всех случаях и, самое главное, независимо от их химической природы способствует появлению в цепи полибутадиена звеньев 1,2-структуры. Чем больше таких лигандов у атома титана, тем выше доля 1,2-присоединения. Об этом свидетельствуют результаты полимеризации бутадиена на каталитических системах, состоящих из Ti(OR')_4 [25, 70], $\text{Ti(NR}_2)_4$ [24], TiCl_2 (инденил) $_2$ [14], TiCl_2 (флуоренил) $_2$ [14], $\text{TiCl}_2(\text{OR}')_2$ [14], $\text{TiCl}_2(\text{OCOR}')_2$ [14] в сочетании с AlR_3 .

Причины формирования полимера со смешанной микроструктурой могут быть обусловлены не только *анти* — *син*-изомеризацией активного центра, различием в направлении вхождения мономера в растущую цепь или изменением геометрии каталитического комплекса. До сих пор остается открытым вопрос о том, идет ли полимеризация в случае образования полидиенов со смешанной микроструктурой на одном типе активных центров, либо на неидентичных активных центрах с разной активностью и стереоспецифичностью. Последняя возможность не исключена хотя бы уже в силу того, что даже при незначительном варьировании соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ в системах на основе галогенидов титана микроструктура полидиенов начинает изменяться. К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные, которые позволили бы проследить за качественным и количественным изменением активных центров в зависимости от соотношения компонентов каталитических систем. Так, в работе [133], касающейся полимеризации бутадиена на $\text{TiI}_4\text{—Al(изо-C}_4\text{H}_9)_3$, показано, что константа роста резко уменьшается с изменением соотношения $\text{Al} : \text{Ti}$ от 1,5 до 5,5, однако четкой корреляции между центрацией активных центров и соотношением $\text{Al} : \text{Ti}$ не было найдено.

Тем не менее некоторые результаты можно интерпретировать только при условии, если допустить одновременное присутствие в той или иной системе разнотипных активных центров с различной реакционной способностью. Так, разделение продукта полимеризации бутадиена на $TiCl_4-AlR_3$ с помощью экстракции различными растворителями позволило выделить из общей массы высокостереорегулярный 1,4-*цис*-полибутадиен [134]. При полимеризации в присутствии $\beta-TiCl_3$ также было зафиксировано [135] образование двух разделяемых экстракцией полимеров (1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-полибутадиенов) в сравнимых количествах. Даже при использовании таких высокостереоспецифичных каталитических систем, как $TiI_2Cl_2-AlR_3$ (мономер — бутадиен) и $TiCl_4-AlR_3$ (мономер — изопрен), обнаружено возрастание содержания 1,4-*цис*-звеньев во фракциях каучуков с ростом молекулярной массы фракций; особенно значительное снижение количества *цис*-звеньев наблюдается в области молекулярных масс менее 20 тысяч [27]. Это явление рассматривается как следствие наличия в катализаторе различных активных центров с разными константами роста и *анти* — *син*-изомеризации, причем на более активных центрах образуются полимеры с более высокой молекулярной массой и повышенным содержанием 1,4-*цис*-звеньев. Полагают [136], что данные ЭПР подтверждают предположение о существовании двух форм активных центров в титановых иодсодержащих системах: мономерные парамагнитные центры с высокой каталитической активностью приводят к образованию высокомолекулярного 1,4-*цис*-полидиена, тогда как ассоциированные диамагнитные центры значительно менее реакционноспособны и, вероятно, от них зависит понижение содержания 1,4-*цис*-звеньев в полимере.

Поэтому можно предположить, что существенное различие в стереорегулирующей способности системы $TiCl_4-AlR_3$ ($Al:Ti \geq 1$) при полимеризации бутадиена и изопрена обусловлено тем, что в случае бутадиена полимеризация идет одновременно на двух типах активных центров (*цис*- и *транс*-регулирующих), это и приводит к смешанной микроструктуре полимера. В случае же изопрена полимеризация на менее активных *транс*-регулирующих центрах практически не идет (хотя бы в силу стерических затруднений при координации) и весь процесс полимеризации протекает на *цис*-регулирующих активных центрах. Квантовохимические расчеты [137, 138] согласуются с такими представлениями.

Получение экспериментальных данных о строении активных центров ионно-координационной полимеризации диенов затрудняют высокая чувствительность к примесям, сложность состава и низкая концентрация этих центров. Так, степень превращения исходного галогенида титана в каталитически активные соединения при его реакции с AlR_3 не превышает нескольких процентов [70, 91, 97, 99, 133, 139—142]. Еще ниже этот показатель ($<1\%$) для систем на основе алколюатов титана [70, 143].

Отсутствие экспериментальных данных о строении активных центров отчасти компенсируется квантовохимическими исследованиями. Соответствующие расчеты затрагивают следующие аспекты: характер связи металл — мономер, металл — алкил, координацию мономера на активном центре и его внедрение по связи металл — углерод. Детальные расчеты строения активных центров полимеризации диенов на катализаторах Циглера — Натта и поверхностей потенциальной энергии для реакции присоединения диена к активному центру (как это сделано для полимеризации α -олефинов, например, в [110, 112, 114, 144]) практически отсутствуют. Лишь в работах [145—150] приведены квантовохимические расчеты анионной полимеризации диенов на металлорганических соединениях щелочных металлов, моделирующих структуру концевой звена растущей макромолекулы, связанной с переходным металлом, а также проведено [137] исследование с применением ЭВМ процесса образования активных центров и механизма полимеризации α -олефинов и диенов на гетерогенных катализаторах Циглера — Натта. Согласно расчетам [137], роль металлорганического соединения MR заключается в

достройке решетки кристалла катализатора, образовании мостиковой связи $Ti-R-M$, образовании своеобразной структуры активного центра R-группами и атомами металла («туннель»), что оказывает ориентирующее действие на стадии координации мономера.

Основное внимание в полуэмпирических [114] и неэмпирических [151] расчетах уделено оценке электронной структуры различных комплексов титан — алюминий — олефин и ее изменению в процессе присоединения олефина по связи $Ti-C$. Как правило, выбор модели активного центра основывается на имеющихся экспериментальных данных. Лишь в работах [110, 137, 151] модели активных центров были получены при машинном расчете случайной адсорбции AlR_3 на поверхности кристаллов $TiCl_3$, что позволило получить различные варианты активных центров и выбрать наиболее вероятные.

Представление о механизме каталитической полимеризации невозможно без выяснения природы лабильности связи переходный металл — углерод. В этом аспекте очень интересны данные авторов работ [152, 153], которые исследовали равновесные свойства и электронную природу лабильности σ -связи $Ti-C$ в ряду алкилгалогенидов четырехвалентного титана. В работе [153] для квантовохимических расчетов был использован неограниченный вариант метода Хартри — Фока — Рутана (НХФ) в сравнении с ограниченным вариантом (ОХФ) в приближении ППДП. Расчеты реакции гомолитической диссоциации связей $Ti-C$ в $TiCl_3CH_3$ и $Al-C$ в $AlCl_3CH_3$ методом НХФ показали [153], что диссоциация связи $Ti-C$ обладает гораздо меньшим энергетическим барьером, чем диссоциация связи $Al-C$. Электронная корреляция значительно сильнее влияет на лабильность связи $Ti-C$, и это влияние определяется в основном свойствами d -орбиталей переходного металла [153], что и объясняет различие в энергетических барьерах гомолитической диссоциации связей $Ti-C$ и $Al-C$. Интересно отметить также, что расчеты [153] указывают на повышение энергетического барьера диссоциации связей $Ti-C$ в ряду $TiCl_3C_2H_5 < TiCl_3CH_3 < (h^5-Cp)_2TiClCH_3$, что согласуется с изменением термической устойчивости этих соединений.

Однако все известные расчеты путей реакции проведены в рамках ОХФ метода, что в свете результатов работ [152, 153] требует известной осторожности в оценках полученных этим методом значений энергетических барьеров, а следовательно, и в правильности выбора как лимитирующей стадии, так и одно-, и двухстадийного механизма роста цепи.

* *
*

Общий уровень достигнутых к настоящему времени результатов в области ионно-координационной полимеризации диенов достаточно высок. Накоплен обширный экспериментальный материал, в различных направлениях продолжают активно развиваться дальнейшие исследования. Однако, несмотря на достигнутые успехи, состояние знаний по ряду вопросов до сих пор соответствует лишь эмпирическому уровню. Отсутствие глубокой теоретической базы приводит, в частности, к тому, что подбор новых каталитических систем как по составу, так и по условиям формирования ведется чисто экспериментальным путем. Ввиду сложности физико-химической картины образования и функционирования активных центров установленные для систем на основе данного переходного металла закономерности полимеризации того или иного диена не всегда распространяются на другие системы и другие мономеры. Прежде всего это касается стереоспецифичности действия ионно-координационных систем, как о том свидетельствует анализ приведенного в обзоре литературного материала. С другой стороны, можно полагать, основываясь на современных представлениях о структуре активных центров, что установленное для титановых систем отсутствие влияния структуры алюмоорганического компонента на их стереоспецифичность будет иметь место, по-видимому, и в других системах циглеров-

ского типа. Что же касается вопроса о влиянии структуры АОС на активность систем, то закономерности, выявленные на титановых системах, вряд ли будут соблюдаться во всех других случаях ввиду многообразия функций алюминийорганических соединений в циглеровских системах, особенно с учетом их восстанавливающей и алкилирующей способности.

Таким образом, очевидна необходимость дальнейшей работы по накоплению новых экспериментальных фактов, что послужит основой для разработки методов целенаправленного управления процессами стереоспецифической полимеризации диенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horne S. E., Kiehl J. P., Shipman J. J., Folt V. L., Gibbs C. F., Wilson E. A., Newton E. B., Reinhart M. A. Ind. Eng. Chem., 1956, v. 48, p. 784.
2. Natta G., Porri L., Mazzei A. Chim. e ind., 1959, v. 41, p. 116.
3. Долгоплоск Б. А. Вестн. АН СССР, 1977, № 11, с. 95.
4. Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I., Stefanovskaya N. N., Oreshkin I. A., Shmonina V. L. Europ. Polym. J., 1974, v. 10, p. 605.
5. Пат. США 3332928 (1967); РЖХим., 1969, 9С292.
6. Franke W. Kautsch. und Gummi Kunstst., 1958, B. 11, S. 254.
7. Natta G. J. Polym. Sci., 1960, v. 48, p. 219.
8. Moyer P. H., Lehr M. H. J. Polym. Sci., A, 1965, v. 3, p. 217.
9. Marconi W., Mazzei A., Araldi M., de Malde M. Ibid., 1965, v. 3, p. 735.
10. Пат. Франции 2049290 (1971); РЖХим., 1972, 9С336.
11. Marconi W., Araldi M., Beranger A., de Malde M. Chim. e ind., 1963, v. 45, p. 522.
12. Пат. США 3449312 (1969); РЖХим., 1970, 15С376.
13. Яп. пат. 6826189 (1968); С. А., 1969, v. 70, 97798.
14. Рафиков С. Р., Монаков Ю. Б., Толстиков Г. А., Иванова А. М., Мифтахов М. С., Камалетдинов Ш. С., Власова Н. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1615.
15. Matsuzaki K., Yasukawa T. J. Polym. Sci., A-1, 1967, v. 5, p. 511.
16. Cucinella S., Mazzei A., Marconi W., Busetto C. J. Macromol. Sci., 1970, v. 4, A, p. 1549.
17. Gaylord N. G., Kwei T. K., Mark H. F. J. Polym. Sci., 1960, v. 42, p. 417.
18. Natta G., Porri L., Mazzei A., Morero D. Chim. e ind., 1959, v. 41, p. 398.
19. Matsuzaki K., Yasukawa T. J. Polym. Sci., A-1, 1967, v. 5, p. 521.
20. Latham R., Drago R. S. J. Polym. Sci., 1962, v. 56, p. 267.
21. Ходжемиров В. А., Заболотская Е. В., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Высокомолек. соед., 1977, т. 13, Б, с. 402.
22. Ходжемиров В. А., Заболотская Е. В., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Там же, 1969, т. 11, Б, с. 871.
23. Natta G., Porri L., Fiore L. Gazz. chim. ital., 1959, v. 89, p. 761.
24. Mazzei A., Cucinella S., Marconi W., de Malde M. Chim. e ind., 1963, v. 45, p. 528.
25. Natta G., Porri L., Garbano A. Makromol. Chem., 1964, B. 77, S. 126.
26. Болдырева И. И., Долгоплоск Б. А., Иванова Л. С., Кроль В. А., Рейх В. Н. Хим. наука и пром-сть, 1957, т. 2, с. 391.
27. Валуев В. И., Эстрин А. С., Шляхтер Р. А., Гармонов И. В., Хачатуров А. С., Австрийская Е. Е. Высокомол. соед., 1978, т. 20, Б, с. 512.
28. Яп. пат. 4948479 (1974); РЖХим., 1975, 18С252.
29. Яп. пат. 495617 (1974); РЖХим., 1975, 1С266.
30. Яп. пат. 7250230 (1972); С. А., 1974, v. 80, 28185.
31. Nakatomi S., Kamata K., Inoue T., Kai Y. Nippon Kagaku Kaishi, 1976, p. 814; РЖХим., 1976, 23С181.
32. Яп. пат. 14131 (1972); РЖХим., 1973, 13С284.
33. Яп. пат. 7105713 (1971); С. А., 1971, v. 75, 7140.
34. Horne S. E., Carman C. J. C. J. Polym. Sci., A-1, 1971, v. 9, p. 3039.
35. Владимиров А. Т., Гаврилова Л. А., Кроль В. А. Каучук и резина, 1959, т. 18, № 7, с. 6.
36. Пат. США 3728325 (1973); С. А., 1973, v. 79, 6532.
37. Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 661.
38. Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 1329.
39. Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1973, т. 208, с. 856.
40. Гузман И. Ш., Шараев О. К., Чигир Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1975, т. 17, А, с. 1932.
41. Афиногенова Л. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1981.
42. Венедиктова Н. А., Кропачева Е. Н., Смирнова Л. В., Вышинская Л. И., Тимошенко С. Я. Высокомол. соед., 1980, т. 22, А, с. 977.

43. Brune F., Thiele K.-H., Schöneburg Th. J. prakt. Chem., 1975, B. 317, S. 143.
44. Афиногенова Л. Л., Гузман И. Ш., Тинякова Е. И., Долгопоск Б. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 383.
45. Яковлева О. Н., Шараев О. К., Миессеров К. Г., Выдрина Т. К., Бондаренко Г. Н., Тинякова Е. И., Долгопоск Б. А. Там же, т. 218, с. 593.
46. Sonnek G., Baumgarten K. G., Reinheckel H., Schroder S., Thiele K. H. Z. anorg. und allg. Chem., 1976, B. 426, S. 232.
47. Выдрина Т. К., Гузман И. Ш., Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И., Шараев О. К., Яковлева О. Н. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 602.
48. Пат. Великобритании 1331319 (1973); РЖХим., 1974, 10С215.
49. Natta G., Porri L. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1964, v. 5, p. 1163.
50. Natta G., Porri L., Carbonaro A., Stoppa G. Makromol. Chem., 1964, B. 77, S. 114.
51. Natta G., Porri L., Valenti S. Ibid., 1963, B. 67, S. 225.
52. Costa G., Locatelli P., Zambelli A. Macromolecules, 1973, v. 6, p. 653.
53. Якубчик А. И., Смирнова В. К. Ж. прикл. химии, 1963, т. 36, с. 156.
54. Михантьев Б. И., Шаталов Г. В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1968, т. 11, с. 1174.
55. Михантьев Б. И., Шаталов Г. В. Там же, 1969, т. 12, с. 504.
56. Михантьев Б. И., Шаталов Г. В. Мономеры и высокомолек. соед. Тр. ВГУ, 1969, т. 73, № 12, с. 70.
57. Пат. США 3205214 (1965); РЖХим., 1966, 21С245.
58. Saltman W. M., Link T. H. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1964, v. 3, p. 199.
59. Havinga R., Tan Y. Y. Rec. Trav. Chim., 1960, v. 79, p. 56.
60. Doi Y., Kohara T., Koiwa H., Keii T. Makromol. Chem., 1975, B. 176, S. 2159.
61. Moyer P. H. J. Polym. Sci., A, 1965, v. 3, p. 209.
62. Bradley D. C. Rec. Chem. Progr., 1960, v. 21, p. 179.
63. Saltman W. M. J. Polym. Sci., A, 1963, v. 1, p. 373.
64. Porri L., Gallazzi M. C. Europ. Polym. J., 1966, v. 2, p. 189.
65. Matsumoto T., Furukawa J. J. Macromol. Sci., 1972, v. 6, A, p. 281.
66. Beachell H. C., Butter S. A. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 1133.
67. Throckmorton M. C. Kautsch. und Gummi Kunstst., 1969, B. 22, S. 293.
68. Shen Z., Ouyang J., Wang F., Hu Z., Yu F., Qian B. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 3345.
69. Lugli G., Mazzei A., Poggio S. Makromol. Chem., 1974, B. 175, S. 2021.
70. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Савельева И. Г., Рафигов С. Р. Высокомолек. соед., 1981, т. 23, А, с. 50.
71. Туров Б. С., Виноградов П. А., Долгопоск Б. А., Хранина Е. И., Костина С. И. Докл. АН СССР, 1962, т. 146, с. 1141.
72. Туров Б. С., Виноградов П. А., Долгопоск Б. А., Костина С. И. Там же, 1963, т. 151, с. 1118.
73. Yamamoto K., Omoto Y., Saegusa T., Furukawa J. Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, v. 68, p. 362.
74. Пат. США 3779944 (1973); РЖХим., 1974, 2РС391.
75. Долгопоск Б. А., Маковецкий К. Л., Редькина Л. И., Соболева Т. В., Тинякова Е. И., Яковлева В. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 387.
76. Friedmann G., Brini M., Deppen J. P., Gasser J., Vernois M. Rev. gen. caoutch. et plast., 1976, v. 53, № 561, p. 57.
77. Marconi W., Mazzei A., Cucinella S., de Malde M. Makromol. Chem., 1964, B. 71, S. 118.
78. Marconi W., Mazzei A., Cucinella S., de Malde M. Ibid., 1964, B. 71, S. 134.
79. Mazzei A., Cucinella S., Marconi W. Ibid., 1969, B. 122, S. 168.
80. Balducci A., Bruzzzone M., Cucinella S., Mazzei A. Rubber Chem. and Technol., 1975, v. 48, p. 736.
81. Пат. СССР 140850 (1971); РЖХим., 1973, 9С313.
82. Marconi W., Mazzei A., Cucinella S., de Malde M. Chim. e Ind., 1962, v. 44, p. 121.
83. Яп. пат. 14460 (1967); С. А., 1968, v. 68, 30869.
84. Яп. пат. 38072 (1970); С. А., 1971, v. 74, 88523.
85. Франц. пат. 1550042 (1968); РЖХим., 1970, 6С406.
86. Яп. пат. 38073 (1970); С. А., 1971, v. 74, 65253.
87. Яп. пат. 31948 (1972); РЖХим., 1973, 22С350.
88. Furukawa J., Tsuruta T., Saegusa T., Onishi A., Kawasaki A., Fueno T. J. Polym. Sci., 1958, v. 28, p. 450.
89. Пат. США 3901865 (1975); РЖХим., 1976, 11С284.
90. Пат. Великобритании 946906 (1964); С. А., 1964, v. 60, 10906.
91. Авт. свид. СССР 484751 (1975); Бюл. изобр., 1980, № 39, с. 319.
92. Пат. Австралии 454204 (1971); РЖХим., 1976, 4С245.
93. Франц. пат. 2153830 (1973); РЖХим., 1974, 14С296.
94. Schoenberg E., Chalfant D. L., Hanlon T. L. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1964, v. 5, p. 1096.
95. D'Ianni J. D. Kautsch. und Gummi Kunstst., 1966, B. 19, S. 138.
96. Монаков Ю. Б., Рафигов С. Р., Иванова А. М., Минченкова Н. Х., Савельева И. Г. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 667.
97. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Минченкова Н. Х., Савельева И. Г., Толстиков Г. А., Рафигов С. Р., Пономаренко В. И. Тезисы докл. V Международного микросимпозиума «Успехи ионной полимеризации». Прага, 1982, с. 28.

98. Сметанюк В. И., Бродовская Г. Ф., Ульянова М. Б., Бордубанова Е. Г. Тезисы докл. Роль металлоорганических соединений непереходных металлов в каталитических и функциональных превращениях органических веществ. Уфа, 1981, с. 16.
99. Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Минченкова Н. Х. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 918.
100. Boor J. *Macromol. Rev.*, 1967, v. 2, p. 115.
101. Cossee P. *Tetrahedron Letters*, 1960, № 17, p. 12.
102. Cossee P. *J. Catal.*, 1964, v. 3, p. 80.
103. Arlman E. J., Cossee P. *Ibid.*, 1964, v. 3, p. 99.
104. Natta G., Mazzanti G. *Tetrahedron*, 1960, v. 9, p. 86.
105. Patat F., Sinn H. *Angew. Chem.*, 1958, B. 71, № 16, S. 496.
106. Пономарев О. А., Минскер К. С., Пшеничников В. М., Сангалов Ю. А. *Высокомогл. соед.*, 1975, т. 17, А, с. 309.
107. Пономарев О. А., Минскер К. С., Пшеничников В. М., Сангалов Ю. А. В сб.: *Химия и физико-химия высокомогл. соед.* Уфа: Изд. БФАН СССР, 1976, с. 25.
108. Rodriguez L. A. M., van Looy H. M. J. *Polym. Sci.*, A-1, 1966, v. 4, p. 1971.
109. Boor J. In: *Organic Coatings and Plastics. Chemistry Division, ACS/CIC Meeting*, 30, Toronto, 1970, p. 208.
110. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. *Высокомогл. соед.*, 1980, т. 22, А, с. 2259.
111. Keii T. In: *Coordination Polymerization*. New York: Academic Press, 1975, p. 263.
112. Авдеев В. И., Захаров И. И., Захаров В. А., Букатов Г. В., Ермаков Ю. И. *Ж. структ. химии*, 1977, т. 18, с. 525.
113. Keii T. *J. Indian Chem. Soc.*, 1979, v. 56, p. 269.
114. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. *Успехи химии*, 1980, т. 49, с. 2213.
115. Долгоплоск Б. А., Мусеев И. И., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1967, т. 173, с. 1087.
116. Matsumoto T., Furukawa J. *J. Polym. Sci.*, B, 1967, v. 5, p. 935.
117. Porri L., Natta G., Gallazzi M. C. *J. Polym. Sci.*, C, 1965, № 16, p. 2525.
118. Cooper W. *Ind. and Eng. Chem. Proc. Res. and Develop.*, 1970, v. 9, p. 457.
119. Furukawa J. *Pure and Appl. Chem.*, 1975, v. 42, p. 495.
120. Долгоплоск Б. А. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 1974, т. 19, с. 609.
121. Долгоплоск Б. А. *Кинетика и катализ*, 1977, т. 18, с. 1146.
122. Маковецкий К. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХХС АН СССР, 1979.
123. Kormer V. A., Babitskii B. D., Lobach M. I., Chesnokova N. N. *J. Polym. Sci.*, C, 1965, № 16, p. 4351.
124. Долгоплоск Б. А. *Высокомогл. соед.*, 1974, т. 16, А, с. 1171.
125. Долгоплоск Б. А. *Успехи химии*, 1977, т. 46, с. 2027.
126. Dawans F., Teyssie Ph. In: *Organic Coatings and Plastics. Chemistry Division, ACS/CIC Meeting*, v. 30, Toronto, 1970, p. 208.
127. Coates G. E., Green M. L. H., Wabe K. *Organometallic Compounds*, v. 2, London: Methuen, 1968, p. 46.
128. Кормер В. А., Лобач М. И. В сб.: *Синтетический каучук*. Ред. И. В. Гармонов. Л.: Химия, 1976, с. 98.
129. Лобач М. И., Кормер В. А., Церетели И. Ю., Кондратенков Г. П., Бабицкий Б. Д., Клепикова В. И. Докл. АН СССР, 1971, т. 176, с. 114.
130. Klepikova V. I., Kondratenkov G. P., Kormer V. A., Lobach M. I. *J. Polym. Sci.*, B, 1973, v. 11, p. 193.
131. Лобач М. И., Кормер В. А. *Успехи химии*, 1979, т. 48, с. 1416.
132. Gallazzi M. C., Giarrusso A., Porri L. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1981, v. 2, p. 59.
133. Loo C. C., Hsu C. C. *Canad. J. Chem. Eng.*, 1974, v. 52, p. 381.
134. Пат. Италии 566940 (1957); С. А., 1959, v. 53, 23076.
135. Natta G. *Makromol. Chem.*, 1960, B. 35, S. 93.
136. Терганова М. В., Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Лузина Н. Н., Бырихин В. С., Праведников А. Н. *Высокомогл. соед.*, 1981, т. 23, Б, с. 473.
137. Карпасас М. М., Янборисов В. М., Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Монаков Ю. Б., Пономарев О. А. Тезисы докл. Роль металлоорганических соединений непереходных металлов в каталитических и функциональных превращениях органических веществ. Уфа, 1981, с. 36.
138. Минскер К. С., Пономарев О. А., Карпасас М. М., Ломакин Г. С., Монаков Ю. Б. *Высокомогл. соед.*, 1982, т. 24, А, с. 1360.
139. Loo C. C., Hsu C. C. *Canad. J. Chem. Eng.*, 1974, v. 52, p. 374.
140. Hartwig M., Gehrke K., Ringel M. *Plast. und Kautsch.*, 1975, B. 22, S. 233.
141. Монаков Ю. Б., Минченкова Н. Х., Рафиков С. Р. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 1151.
142. Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Минченкова Н. Х., Эстрин А. С., Андрианова Л. Г., Пономаренко В. И., Баженов Ю. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 1166.
143. Dawes D. H., Winkler C. A. *J. Polym. Sci.*, A, 1964, v. 2, p. 3029.
144. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. *Электронный аспект реакций полимеризации*. Л.: Наука, 1976, с. 180.
145. Рафиков С. Р., Сабиров З. М., Пономарев О. А., Ломакин Г. С., Монаков Ю. Б., Минскер К. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 159, с. 1139.
146. Сабиров З. М., Пономарев О. А., Ломакин Г. С., Монаков Ю. Б., Минскер К. С., Рафиков С. Р. Тезисы докл. Роль металлоорганических соединений непереходных

- металлов в каталитических и функциональных превращениях органических веществ. Уфа, 1981, с. 44.
147. Бондаренко Г. И., Овчинников А. А., Мисуркин И. А., Авакян В. Г. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 905.
 148. Erussalimsky G. B., Kormer V. A. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, p. 463.
 149. Erussalimsky G. B., Kormer V. A. Ibid., 1980, v. 16, p. 467.
 150. Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А. Тезисы докл. Роль металлоорганических соединений переходных металлов в каталитических и функциональных превращениях органических веществ. Уфа, 1981, с. 34.
 151. Novaro O., Blaisten-Barojas E., Clementi E., Giunchi G., Ruiz-Vizcaya M. E. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2337.
 152. Львовский В. Э., Ерусалимский Г. Б. Координац. химия, 1976, т. 2, с. 12.
 153. Львовский В. Э. Там же, 1978, т. 4, с. 1662.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР, Уфа