

УДК 541.64 : 547.315.2

**МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ И ЦИКЛООЛЕФИНОВ.
I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ ПОД
ВЛИЯНИЕМ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. МЕХАНИЗМ
СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ**

Долгопоск Б. А., Тинякѳва Е. И.

Обобщены итоги экспериментальных исследований по синтезу индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов и изучению их каталитической активности в процессах стереоспецифической полимеризации и сополимеризации диенов. Рассмотрены кинетические закономерности полимеризации под действием различных никель-, хром-, титан- и молибденсодержащих систем. На основе экспериментальных данных обсужден механизм стереорегулирования и основные особенности координационной сополимеризации.

Библиография — 125 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	40
II. Синтез металлоорганических соединений переходных металлов и изучение стереоспецифичности их действия при полимеризации	42
III. Кинетические закономерности полимеризации диенов под влиянием металлоорганических соединений переходных металлов	48
IV. Механизм стереорегулирования при координационной полимеризации диенов	50
V. Сополимеризация диенов в координационных системах	57
VI. Заключение	61

I. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о природе активных центров, осуществляющих различные типы стереорегулирования, и о механизме их действия находится в центре внимания исследователей с момента возникновения области синтеза каучуков на основе полимеризации диенов. Это определяется главным образом тем, что свойства полимеров находятся в прямой зависимости от структуры звеньев в цепи полимера. Так, полибутадиен, содержащий только 1,2-звенья, характеризуется температурой стеклования $t_g = -10^\circ\text{C}$, а резины из него становятся хрупкими уже при 0°C . *цис*-Полибутадиен представляет собой высокоэластичный каучук с $t_g = -108^\circ\text{C}$, а *транс*-полибутадиен — кристаллическое волокно с температурой плавления $\sim +140^\circ\text{C}$. В случае полимеризации изопрена число различных вариантов микроструктур звеньев увеличивается и появляются новые структуры, связанные с неоднородностью расположения 1,4-звеньев по признаку «голова—хвост», «голова—голова» (1,4—1,4; 1,4—4,1; 4,1—1,4). Сказанное выше относится и к другим диенам.

Высокостереорегулярные полимеры бутадиена и изопрена разной структуры были впервые получены на катализаторах циглеровского типа, состоящих из соединений переходных металлов и алюминийорганических соединений. Во многих случаях к ним добавляются другие компоненты, обеспечивающие более высокую избирательность действия каталитической системы и воспроизводимость результатов.

В табл. 1 приведен состав систем, характеризующихся наибольшей стереоспецифичностью; некоторые из них имеют промышленное значение. Из приведенных данных видно, что только лантанидсодержащие системы одинаково стереоспецифичны для формирования *цис*-звеньев при поли-

Каталитические системы стереоспецифического действия для полимеризации диенов

Каталитическая система*	Содержание звеньев, %				Ссылки
	цис-	транс-	1,2-	3,4-	
Бутадиен					
TiI ₄ + AlR ₃ (Al/Ti = 4 ÷ 8)	95	2	3		[1—4]
TiI ₂ Cl ₂ + AlR ₃ (Al/Ti = 4 ÷ 8)	90	—	—		[5]
TiCl ₄ + AlR ₃	57—71	27—41	2		[6, 7]
CoCl ₂ ·H ₂ O + R ₂ AlCl (Co : Al : H ₂ O = 1 : 150 : 10)	92	5	3		[2, 8]
Ni(нафт) ₂ + R ₂ AlCl	92	5	3		[8]
LnX ₃ ·Д + R ₃ Al (Al/Ln = 20)	98	1,5	0,5		[9, 10]
Ln(OCOR) ₃ + R ₂ AlCl + R ₃ Al**	97	2	1		[9, 10]
VCl ₃ (VCl ₄ , VOCl ₃) + R ₃ Al	0	97—99	1—3		[12, 13]
Rh(acac) ₃ + R ₂ AlCl	—	98	—		[14, 15]
V(acac) ₃ + R ₃ Al	9—11	3—12	78—86		[16]
Cr(acac) ₃ + R ₃ Al	1—2	1—10	88—99		[17, 18]
MoO ₂ (OR) ₂ + R ₃ Al	—	—	98		[2]
Ti(OR) ₄ + R ₃ Al	—	—	88—98	—	[19, 20]
Изопрен					
TiCl ₄ + AlR ₃ (Al/Ti = 1.2)	94—96	0	3—4	3	[7, 21]
CoX ₂ + R ₂ AlCl + 10H ₂ O	до 70	15—22	1—3	до 31	[22, 23]
LnX ₃ ·Д + R ₃ Al (Al/Ln = 20)	94—98	0	2—6	0	[10, 11]
Ln(OCOR) ₃ + R ₂ AlCl + R ₃ Al**	94—95	0	5	0	[10, 11]
VCl ₃ (VCl ₄ , VOCl ₃) + R ₃ Al	0	80—99	0	9	[12, 13]
Ti(OR) ₃ [Ti(OR) ₄] + R ₃ Al	0	—	—	94—99	[19, 20]

* Ln = Nd, Pr, Ce, La; Д — комплексообразующий агент.

** Ln(OCOR)₃ : R₂AlCl : R₃Al = 1 : 2 ÷ 3 : 20.

меризации как бутадиена, так и изопрена. Кобальтовые и никелевые системы стереоспецифичны в случае бутадиена, но приводят к образованию полиизопрена смешанной структуры. Система TiCl₄—AlR₃ является стереоспецифичным катализатором *цис*-полимеризации изопрена, а при полимеризации бутадиена образуется много *транс*-звеньев. Ванадиевые системы на основе VCl₃(VOCl₃, VCl₄) стереоспецифичны для формирования *транс*-звеньев при полимеризации бутадиена, а системы, не содержащие галоген, вызывают формирование 1,2-(3,4)-звеньев.

Изучению кинетических закономерностей полимеризации диенов и олефинов под влиянием циглеровских систем посвящено огромное количество исследований. Экспериментальные данные, в частности, эффективная энергия активации, порядки реакции по катализатору и мономеру, не могут быть использованы для характеристики активных центров, так как с повышением температуры или с увеличением концентрации компонентов системы увеличивается вероятность образования новых активных центров на более восстановленных соединениях металла.

Авторы ранних работ предполагали, что главная роль в актах роста цепи принадлежит алюминийорганическому соединению. Однако по мере развития исследований в этой области стало ясно, что основную роль в актах роста цепи играет соединение переходного металла. Наиболее распространенными являются представления о би-(поли-)центровом механизме стереорегулирования, в котором участвуют атомы как переходного металла, так и алюминия. Сложность состава каталитических систем Циглера—Натта и многообразие реакций, протекающих между их компонентами, не позволили найти прямых экспериментальных подходов к выяснению природы активных центров и механизма стереорегулирования. Новые возможности для решения этой задачи открыло использование индивидуальных металлорганических соединений для инициирования полимеризации.

II. СИНТЕЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ ИХ ДЕЙСТВИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

Синтезированные и использованные в процессах полимеризации диенов органические соединения переходных металлов с π -аллильной и σ -связью углерод — переходный металл приведены в табл. 2. Соединения общей формулы π - R_nM , где R — аллил, кротил, пентенил, $M = Ni^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Cr^{2+}, V^{3+}, Nb^{3+}, Rh^{3+}$, получались из соответствующих алкенилмагниихалогенидов и хлоридов металлов в диэтиловом эфире. Стабильность их возрастает в ряду: аллил < кротил < пентенил. Пентенильные комплексы многих переходных металлов, как показано нами [29, 39, 41], оказались стабильными при температуре $0 \div 20^\circ$, тогда как соответствующие π -аллильные — при температуре ниже -20° [24].

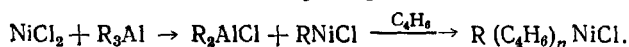
ТАБЛИЦА 2

Синтезированные металлоорганические соединения, использованные в качестве катализаторов полимеризации диенов

Металлоорганическое соединение	Метод и условия синтеза	Ссылки
π - R_2Ni (R — аллил, кротил)	$NiCl_2 + RMgCl$; эфир; $-30 \div -40^\circ$	[24]
π - $RNiX$ (R — аллил, кротил, пентенил, циклогексанил; $X = Cl, Br, I$)	$Ni(CO)_4 + RCl$; бензол, $60-65^\circ$	[25]
π - $RNiCl$ ($R = R'$ (диен) $_n$)	$NiCl_2 + AlR'_3 + C_4H_6 (C_5H_5) (1:2 \div 5:10 \div 30)$; 0°	[26]
π - $RNiOY$ (R — аллил, кротил)	π - $R_2Ni + HOY$; толуол; -30° ; $OY = CCl_3COO, CF_3COO, o,o$ -динитро-фенокси, $CH_3C_6H_4OSO_2$	[27]
π - R_3Cr (R — аллил, пентенил, кротил)	$CrCl_3 + RMgX$; эфир; -20°	[28, 29]
π - R_2Cr (R — аллил, пентенил)	$CrCl_2 + RMgX$; эфир; $0 \div 20^\circ$	[29]
π - $R_2CrOSi(SiO_2)_2$	π - $R_3Cr + HOSi(SiO_2)_2$	[30]
π - $RCr(OSi)_2SiO_2$	π - $R_3Cr + HOSi(SiO_2)_2$	[30]
π - $RCr \begin{matrix} \diagup OAl \\ \diagdown OAl \end{matrix} Al_2O_3$	π - $R_3Cr + HOAl Al_2O_3$	[30]
π - R_2CrCl	π - $R_3Cr + HCl$; толуол; -30°	[31]
$(C_6H_5CH_2)_4Ti$	$TiCl_4 + RMgCl$; эфир + гептан; -25°	[32, 33]
$(C_6H_5CH_2)_3TiI$	$TiR_4 + I_2$; толуол + бензол; -20°	[33]
$(C_6H_5CH_2)_3TiBr$	$TiR_4 + Br_2$; толуол + бензол; -20°	[33]
$(C_6H_5CH_2)_3TiCl$	$TiR_4 + HCl$; толуол; -16°	[33]
$[(CH_3)_3SiCH_2]_nTiCl_{4-n}$	$TiR_4 + TiCl_4$	[34, 35]
$(C_6H_5CH_2)_3Ti$	$(C_6H_5CH_2)_4Ti + LiC_2H_5 \rightarrow [(C_6H_5CH_2)_3TiC_2H_5] \rightarrow TiR_3$	[36]
$(C_6H_5CH_2)_2TiI$	$TiR_3 + 0.5I_2$; толуол + бензол; -35°	[37]
$(C_6H_5CH_2)_2TiCl$	$TiR_3 + HCl$; толуол + бензол; -35°	[37]
$C_6H_5CH_2TiCl_2$	$TiR_3 + 2HCl$; толуол + бензол; $-20 \div -35^\circ$	[37]
$C_6H_5CH_2TiI_2$	$TiR_3 + I_2$; толуол + бензол; -35°	[37]
$[(CH_3)_3SiCH_2]_3Ti$	$TiCl_3 + LiCH_2Si(CH_3)_3$; эфир; -50°	[37]
$(C_3H_5)_3Ti, (C_4H_7)_3Ti$	$TiCl_3 + RMgX$; эфир; -30°	[1, 38]
$(C_5H_9)_3Ti$	$TiCl_3 (TiCl_4) + RMgX$; эфир	[39]
$[C_3H_5(C_4H_6)_n]_3Ti (n=2 \div 10)$	$TiR_3 + (2-10)C_4H_6$; толуол; -20°	[40]
$(C_5H_9)_3V$	$VCl_4 + C_5H_9MgX$; эфир; -30°	[41]
$[(CH_3)_3SiCH_2]_3V$	$VCl_3 + (CH_3)_3SiCH_2Li$; эфир + гептан	[42]
$(\pi-C_3H_5)_4Mo(W, Zr)$	$MCl_4 + C_3H_5MgX$	[43, 45]
$(C_3H_5)_nMo(W, Zr)X_{4-n}$	$M(C_3H_5)_4 + HX$	[46]
$(C_3H_5)_3Nb$	$NbCl_3 + C_3H_5MgX$; эфир	[47]
$(C_3H_5)_2NbCl$	$NbR_3 + HCl$	[47]
$(C_3H_5)_3Rh$	$RhCl_3 + C_3H_5MgCl$	[47]
$(C_6H_5CH_2)_3Nd$	$NdCl_3 + LiCH_2C_6H_5$; эфир; -25°	[48]
$RLnCl_2 (R = C_6H_5CH_2, (C_6H_5)_3C)$	$Ln + RCl$; ТГФ; $20-40^\circ$	[49, 50]

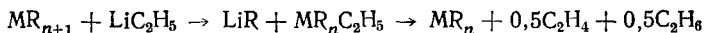
π -Алкенилникельгалогениды большей частью получались по методу Фишера из карбонила никеля и соответствующего алкенилгалогенида.

Для получения π -олигоденилникельхлорида был применен новый метод синтеза, основанный на взаимодействии хлорида никеля и AlR_3 в присутствии небольших количеств диена (молярное отношение $Ni:Al$: диен = $1:3-5:10-30$ [26]), например:



По окончании реакции углеводородный раствор промывали водным раствором кислоты для полного удаления алюминийорганических соединений. π -Алкенилникельхлорид оставался полностью в углеводородном растворе; выход составлял $\sim 90\%$ от теоретического. Синтезированный олигодииенилникельхлорид характеризуется значительно большей стабильностью, чем π - C_3H_5NiCl и π - C_4H_7NiCl . π -Аллильные соединения π - $RNiOY$ получались из π - R_2Ni и соответствующих кислот (CCl_3COOH , $CH_3C_6H_4OSO_2H$, *o,o*-динитрофенола) [27].

Трибензилтитан и *трис*-триметилсилилметилтитан могут быть получены из $TiCl_3$ и соответствующих литийорганических соединений при температуре $-30 \div -40^\circ C$ с выходом 50–60% от теоретического [37]. Однако удобнее метод синтеза TiR_3 и других переходных металлов в более восстановленном состоянии, предложенный нами [36] на основе реакции:



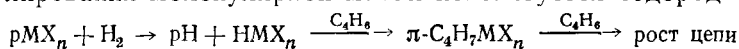
(R — бензил, триметилсилилметил, аллил). Реакция проводится в среде углеводородного растворителя, выход MR_n близок к количественному. Трибензилтитан в растворе ароматических и алифатических углеводородов достаточно стабилен при $20^\circ C$; наличие даже небольших количеств электронодонора (ТГФ, эфир) приводит к резкому снижению стабильности. В углеводородных растворах трибензилтитан ассоциирован, концентрация парамагнитных частиц составляет всего 2–3% от общего содержания Ti^{3+} , в отличие от *трис*- π -аллилтитана, который в растворе мономерен и концентрация парамагнитных частиц соответствует концентрации Ti^{3+} [52]. Бензилтитангалогениды стабильны лишь при температуре ниже -30° , а при повышении температуры количественно диспропорционируют с образованием эквивалентных количеств соединений $Ti(II)$ и $Ti(IV)$ [37]. Протекание этой реакции не позволяет получать TiR_3 из $TiCl_3 + RMgCl(RLi)$ при температуре выше -20° [53]. Реакция диспропорционирования полностью подавляется в присутствии небольших количеств диена [51]. Показано, что бутадиев внедряется по связи Ti — бензил с образованием *трис*-олигодииенилтитана. Подобное соединение получено также по реакции $TiCl_3$ с олигодииениллитом в растворе толуола [52]. *трис*- π -Олигодииенилтитан в растворе мономерен, концентрация парамагнитных частиц соответствует концентрации Ti^{3+} , определяемой по реакции с Fe^{3+} ; соединение стабильно длительное время при комнатной температуре [52].

Трибензилнеодим стабилен лишь при температуре ниже -20° , однако в присутствии диенов он стабилизируется и вызывает их полимеризацию при 50° . В процессе полимеризации участвуют все три связи Nd — бензил, и активный центр представляет собой *трис*-олигодииенильное производное неодима, которое оказалось достаточно стабильным [48].

Таким образом, на примере Ti^{3+} и Nd^{3+} и др. установлено, что олигодииенильные производные переходных металлов являются значительно более стабильными, чем соответствующие π -аллильные, бензильные и т. п. Этот факт в работе [52] объяснен на основе представлений о стабилизирующем действии π -комплексов переходного металла с двойными связями олигодииенильной цепи.

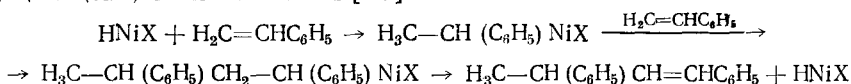
Аралкиллантанидхлориды получены реакцией окислительного присоединения аралкилгалогенидов к металлическому лантаниду (Nd , Pg , Ho , Gd) в среде ТГФ [49, 50]. Отличительной особенностью образующихся соединений является их способность металлировать ТГФ.

Источником образования металлоорганических соединений является реакция присоединения диенов и олефинов по связи $M-H$. Так, взаимодействие диенов с гидридами никеля, кобальта и хрома ведет к образованию соответствующих комплексов π -аллильного типа, которые участвуют в полимеризации, аналогично описанным выше соединениям [54]. В сущности, подобная реакция реализуется в системах циглеровского типа, если для регулирования молекулярной массы используется водород



(Здесь p — полимерная цепь.)

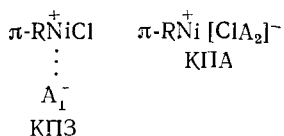
Эффективная система для полимеризации диенов образуется под влиянием субгалогенидов никеля и других металлов, полученных прогревом в вакууме [55]. В этом случае возникает очень небольшое количество парамагнитных частиц $\dot{\text{NiCl}}$, включенных в массу хлорида никеля. Эти частицы, особенно после погашения парамагнитного сигнала водородом (образование $\text{HNiCl}|\text{NiCl}_2$), становятся металлорганическими активными центрами, инициирующими полимеризацию бутадиена. Гидриды металлов в ряде случаев могут служить удобным источником образования активных центров. В случае олефинов (стирола, этилена) в связи с меньшей стабильностью σ -связей по сравнению с π -аллильными, реакция обычно заканчивается образованием олигомеров, и активным центром, ведущим цепь, является HNiX [56]:



Проведенными исследованиями установлено, что металлорганические соединения переходных металлов являются истинными активными центрами полимеризации диенов, а стереоспецифичность их действия определяется природой металла и окружающих его лигандов.

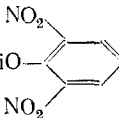
В табл. 3 приводятся экспериментальные данные, характеризующие стереоспецифичность действия различных металлорганических соединений при полимеризации бутадиена и изопрена. Полимеризация во всех случаях протекает путем присоединения мономера по связи углерод — переходный металл. Активный центр растущей цепи представляет собой металлорганическое соединение алкенильного типа с π -аллильной или σ -связью, в зависимости от природы переходного металла. π -Аллилникельгалогениды являются *транс*-регулирующими катализаторами, приводящими к образованию кристаллических *транс*-полибутадиена и *транс*-полиизопрена [57—59, 65]. Наиболее активным из π -аллилникельгалогенидов является π -аллилникельдиодид. Необходимо отметить, что π -алкенилникельгалогениды, как правило, находятся в димерном состоянии, а порядок реакции полимеризации по катализатору равен 0,5 [57]. Из этого следует, что в полимеризации принимает участие только небольшое количество мономерных форм, находящихся в равновесии с ассоциатом.

На примере $\pi\text{-RNiOCOCCL}_3$ видно, что замещение галогена более электроотрицательной группой вызывает обращение стереоспецифичности действия катализатора (из *транс*- в *цис*-). Наиболее эффективными и стереоспецифичными для *цис*-стереорегулирования при полимеризации бутадиена являются продукты взаимодействия $\pi\text{-RNiX}$ с электроноакцепторами (A_1 и A_2): комплексы с переносом заряда (КПЗ) и комплексы с переносом аниона (КПА):



В качестве A_1 были изучены хлоранил, фторанил, хлораль, трихлоруксусная кислота и др., в качестве A_2 — соли различных металлов, играющих роль кислот Льюиса (AlCl_3 , трихлорацетат цинка, ZnCl_2 , NiCl_2 и другие соли) [60, 61, 68—70]. В обоих случаях (КПЗ и КПА) повышение эффективности действия системы связано с увеличением положительного заряда на атоме никеля. Некоторые из изученных каталитических систем оказались весьма эффективными даже при -15° . Проведенными исследованиями было установлено, что при взаимодействии $\pi\text{-RNiX}$ с акцепторами протекают побочные реакции, которые приводят к разрушению значительной части никельорганического соединения, в результате чего количество действующих активных центров, ведущих полимеризацию, составляет 10—15% от введенного $\pi\text{-RNiX}$ [71—73]. Во всех случаях наблюдается первый порядок реакции по катализатору.

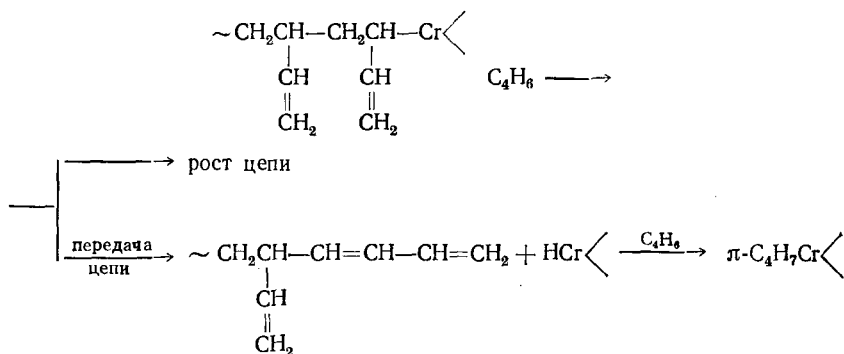
Стереоспецифичность действия металлорганических соединений
переходных металлов в процессах полимеризации бутадиена и изопрена

Металлорганическое соединение	Содержание звеньев				Ссылки
	цис-	транс-	1,2-	3,4-	
Бутадиен					
$\pi\text{-RNiX}$ ($X=\text{Br}, \text{I}$)	0	95	5		[57—59]
$\pi\text{-RNiOCOCCL}_3$	92—95	3—6	2		[27]
$\pi\text{-RNiO}$ 	93,5	4,5	2		[27]
$\pi\text{-RNiOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	48	45,5	3,5		[27]
$\pi\text{-RNiX}\cdot\text{A}^*$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	90—97	2—5	1—3		[60, 61]
$\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ ($\text{R}=\text{аллил, кротил, пентенил}$)	0	20	80		[31]
$\pi\text{-R}_2\text{CrOC}_4\text{H}_9$	12	14	74		[62]
$\pi\text{-RCr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	6	19	75		[62]
$\pi\text{-R}_2\text{CrOSi SiO}_2$ (алюмосиликат)	0	92—97	3—8		[30]
$\pi\text{-RCr}(\text{OAl})_2 \text{Al}_2\text{O}_3$	86	9	5		[62]
$\pi\text{-R}_2\text{CrOCOCCL}_3$	93	4	3		[31]
$\pi\text{-R}_3\text{Cr}+\text{HCl}$ (1 : 2)	90	5,5	4,5		[31]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	20	20	60		[33]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiCl}$	35	19	48		[63]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiBr}$	66	13	21		[63]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$	97	1	2		[63]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}$	22	18	60		[40, 64]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{TiCl}$	54	8	38		[40, 64]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{TiI}$	91	7	2		[40, 64]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{TiCl}_2$	0	90	10		[40, 64]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{TiI}_2$	32	55	13		[40, 64]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Nb}$	0	0	100		[47]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NbCl}$	91	5,5	3,5		[47]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Rh}$	0	94	6		[47]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{RhCl}$	0	93	7		[47]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{MoOCOCCL}_3$	0	2	98		[44, 46]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{MoCl}$	2	11	87		[44, 46]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{MoI}$	0	2	98		[44, 46]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{WCl}$	0	8	92		[45]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{WOCOCCL}_3$	0	13,5	86,5		[45]
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$	55	7	38		[45]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Nd}$	0	95	5		[48]
Изопрен					
$\pi\text{-RNiI}$	0	95	0	5	[65]
$\pi\text{-RNiX}\cdot\text{A}^*$	23—55	27—66	1—2	10—20	[66]
$\pi\text{-R}_3\text{Cr}$	17,5	18	28,5	36	[30]
$\pi\text{-R}_2\text{Cr}$	0	0	47,5	52,5	[29]
$\pi\text{-R}_2\text{CrOSi SiO}_2$	0	97	0	3	[62]
$\pi\text{-R}_2\text{CrOC}_4\text{H}_9$	25	22	29	22	[62]
$\pi\text{-R}_2\text{Cr}(\text{OAl})_2 \text{Al}_2\text{O}_3$	95	0	0	5	[62]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	0	75	7	18	[67]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiCl}$	19	36	6	39	[67]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiBr}$	69	0	4	27	[67]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$	87	0	0	13	[67]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Nd}$	0	95	0	5	[48]

* A — акцептор; хлоранил, хлораль, CCl_3COOH , CCl_3COCl , $\text{M}(\text{OCOCCL}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}$), TiCl_4 , AlX_3 , NiCl_2 , CoCl_2 и др.

Металлорганические соединения хрома ($\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ и $\pi\text{-R}_2\text{Cr}$) при полимеризации диенов приводят к образованию преимущественно 1,2-(3,4)-звеньев [29, 31]. Во всех случаях образуются низкомолекулярные полимеры (средняя степень полимеризации 25—30), содержащие на одном конце цепи сопряженную систему двойных связей. Молекулярная масса полимера не зависит от концентрации мономера, хотя для реакций роста установлен первый порядок по мономеру [31]. Отсюда следует, что не

только реакция роста, но и передача цепи протекает с участием мономера:



Количественное протекание реакции взаимодействия полимерных цепей с малеиновым ангидридом по Дильсу—Альдеру указывает на *транс*-конформацию диенового конца цепи (аналога *транс*-пиперидена). Применение π -аллильных соединений хрома открывает, таким образом, возможность получения олигомерных ненасыщенных продуктов с функциональной группой на одном конце цепи.

В отличие от сравнительно нестабильных π -алкенильных производных хрома, металлоорганические соединения Cr(II) и Cr(III), химически связанные с поверхностью SiO₂ или алюмосиликата, являются весьма стабильными соединениями, ведущими процесс полимеризации по механизму «живых» цепей даже при температуре ~70°. Эти системы весьма стереоспецифичны для формирования *транс*-звеньев при полимеризации различных диенов [30, 62]. При сополимеризации диенов полностью сохраняется *транс*-конформация звеньев. Указанные системы могут быть использованы как для получения соответствующих кристаллических гомополимеров (бутадиена и изопрена), так и аморфных *транс*-сополимеров. В реакции полимеризации участвуют все группы, связанные с атомом хрома, и молекулярная масса полимера непрерывно растет с глубиной полимеризации. Необходимо отметить близость значений констант сополимеризации (r_1 и r_2) для бутадиена, изопрена и пиперидена. Идентичность микроструктуры полимеров и совпадение значений констант сополимеризации бутадиена с изопреном позволили сделать вывод о том, что ранее известный хромоокисный катализатор (CrO₃ на носителе) действует через аналогичные стадии металлоорганических соединений хрома [30].

π -Алкенильные соединения хрома, химически связанные с Al₂O₃, в отличие от описанных выше, являются *цис*-стереорегулирующими катализаторами при полимеризации бутадиена и изопрена. Однако они быстро теряют активность при сравнительно малой глубине полимеризации [62]. Важнейшей отличительной особенностью этой системы является образование очень высокомолекулярного полимера уже при малой конверсии, что указывает на очень высокую скорость роста цепи. При замещении в π -R₃Cr аллильных групп электроотрицательными группами система становится *цис*-стереорегулирующей [31].

Тетрабензилтитан, как и полиаллильные соединения хрома, вызывает образование преимущественно 1,2-(3,4)-звеньев. Замещение одной бензильной группы на атомы хлора, брома или иода вызывает повышение содержания *цис*-звеньев (в указанном порядке). Трибензилтитаниодид является высокостереоспецифическим катализатором для получения *цис*-полибутадиена. Несколько меньшее содержание *цис*-звеньев в образующемся полиизопрене может быть обусловлено попаданием в систему очень небольшого количества кислородсодержащих примесей. Было установлено, что добавление к (C₆H₅CH₂)₃TiI небольших количеств ТГФ или диэтилового эфира приводит к обращению стереоспецифичности действия из 1,4-*цис*- в 1,2-стереорегулирование, как это известно для литийорганических соединений. В актах полимеризации под влиянием (C₆H₅CH₂)₄Ti

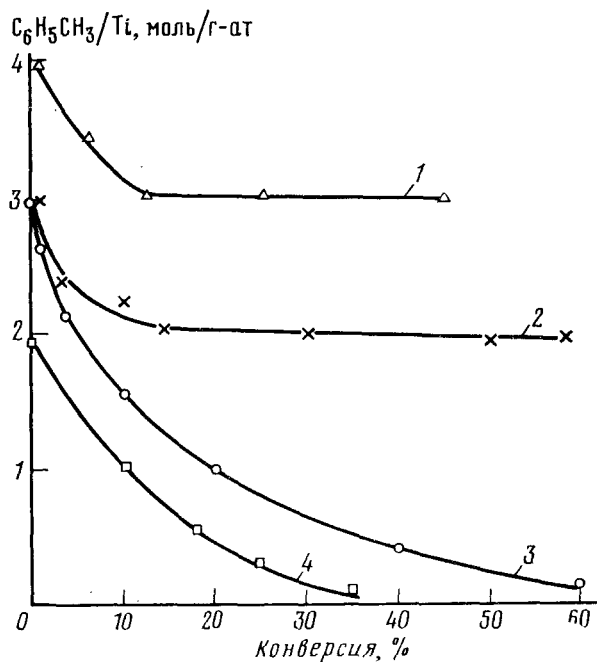
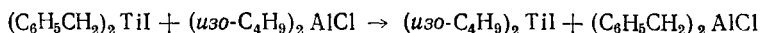


Рис. 1. Расход бензильных групп при полимеризации бутадиена ($[C_4H_6] = 5$ моль/л) под влиянием бензильных производных Ti(IV) и Ti(III) [33, 37, 40]: 1 — $(C_6H_5CH_2)_4Ti$, $[Ti] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50° , *о*-ксилол; 2 — $(C_6H_5CH_2)_3Ti$, $[Ti] = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 25° , *о*-ксилол; 3 — $(C_6H_5CH_2)_3Ti$, $[Ti] = 10 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50° , толуол; 4 — $(C_6H_5CH_2)_2Ti$, $[Ti] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 25° , толуол

и $(C_6H_5CH_2)_3Ti$ участвует только одна бензильная группа; это иллюстрируется данными рис. 1, где приведен выход толуола при разложении полимеризационной смеси водным раствором кислоты после окончания полимеризации [33].

Важно отметить, что тетрабензилтитан остается в четырехвалентном состоянии на всем протяжении процесса полимеризации. Соединения трехвалентного титана пока изучены только для полимеризации бутадиена. Трибензилтитан приводит к преимущественному образованию 1,2-звеньев, причем, в отличие от тетрабензилтитана в реакции полимеризации участвуют все бензильные группы (рис. 1). Из всех галогенпроизводных трехвалентного титана только $(C_6H_5CH_2)_2Ti$ является высокоэффективным катализатором для получения *цис*-полибутадиена. Полимеризация протекает с заметным индукционным периодом, обусловленным медленной стадией инициирования — внедрением бутадиена по связи титан—бензил. Индукционный период полностью исчезает при добавлении к R_2Ti аллюминийорганических соединений (R_3Al , R_2AlCl ; $Al/Ti = 1$ моль/моль). На примере системы $(C_6H_5CH_2)_2Ti + R_2AlCl$ показано [74], что в результате обменной реакции бензильные группы сразу замещаются на изобутильные, к которым бутадиен присоединяется фронтально:



По окончании полимеризации после разложения реакционной смеси водным раствором кислоты, все бензильные группы исходного дибензилтитанидида количественно обнаруживаются в виде толуола (рис. 1) [74]. Из полученных данных следует, что в циглеровской «титановой» системе, применяемой в промышленных условиях для получения *цис*-полибутадиена, истинным активным центром, по-видимому, является соединение R_2Ti .

трис- π -Аллилниобий приводит к образованию аморфного 1,2-полибутадиена, а замещение в нем лишь одной аллильной группы на хлор при-

водит к *цис*-стереорегулированию. Из всех полиаллильных соединений переходных металлов только соединения родия приводят к *транс*-, а не к 1,2-(3,4)-звеньям [47].

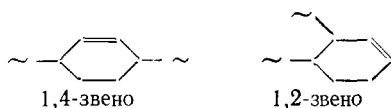
Тетрааллильные производные молибдена и вольфрама сами по себе не вызывают полимеризацию диенов; катализаторы полимеризации на их основе образуются после замещения одной аллильной группы атомами галогена или другими анионами [43, 45, 46]. В возникающем активном центре две аллильные группы связаны с атомом Mo(W) π -аллильной связью и не участвуют в полимеризации; одна аллильная группа связана с металлом σ -связью, по которой и протекает полимеризация. Указанные металлоорганические активные центры весьма стереоспецифичны для получения аморфного и кристаллического 1,2-полибутадиена. В цепи преобладает синдиотактическое расположение звеньев [44].

Трибензилнеодим, так же как и $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Rh}$, приводит к *транс*-структурам при полимеризации бутадиена и изопрена [48].

Трифенилметилнеодимдихлорид, содержащий в координационной сфере 3—4 молекулы ТГФ, становится эффективным *цис*-регулирующим катализатором полимеризации изопрена и бутадиена после введения триизобутилалюминия ($\text{Al}/\text{Nd}=3\div 5$ моль/моль) [49]. Представляется пока не ясной роль AlR_3 — участвует ли он только в комплексообразовании с ТГФ, или играет роль электроноакцептора, образуя комплексы с $\text{R}'\text{NdCl}_2$. Не исключена возможность, что и в этом случае, так же как в рассмотренной выше системе $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{TiI} + \text{R}_2\text{AlCl}$, лимитирующей является реакция присоединения первой молекулы диена по связи $\text{Nd}-\text{C}$, а алюминийорганическое соединение снимает индукционный период за счет замены трифенилметильной группы на изобутильную в молекуле $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNdCl}_2$.

В процессе полимеризации пиперилена под влиянием соединений переходных металлов и RLi в углеводородных средах в подавляющем большинстве случаев участвует *транс*-, а не *цис*-изомер. Это коррелирует с тем, что *транс*-пиперилен способен к бидентатной координации с металлом. По этой же причине в реакцию Дильса—Альдера с малеиновым ангидридом вступает только *транс*-изомер.

Полимеризация циклогексадиена может приводить к двум типам структур с *цис*-конформацией звеньев:



Под влиянием RLi в углеводородных и сольватирующих средах и систем циглеровского типа ($\text{R}_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$, $\text{R}_3\text{Al} + \text{VCl}_3$ и др.) образуется аморфный полимер с примерно равным содержанием 1,4- и 1,2-звеньев. Равное содержание 1,4- и 1,2-звеньев, по-видимому, коррелирует с равной веро-

ятностью образования активных центров $\sim \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{M}$ и $\sim \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{M}$

Из-за стерических затруднений в цепи не могут возникать блоки 1,2-звеньев. Под влиянием комплексов π -аллилникельгалогенидов с электроноакцепторами (хлораль и др.) образуется кристаллический полимер с температурой плавления кристаллической фазы $\sim 270^\circ$. Полимер содержит более 90% 1,4-звеньев, температура его стеклования $\sim 120^\circ$ [75].

III. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Для ряда систем, характеризующихся различной стереоспецифичностью действия, изучены кинетические закономерности полимеризации бутадиена и изопрена, в частности порядки реакции по мономеру и катализатору, эффективная энергия активации. В отдельных случаях экспериментально определялась концентрация действующих активных центров

Кинетические закономерности полимеризации диенов под влиянием металлоорганических соединений переходных металлов

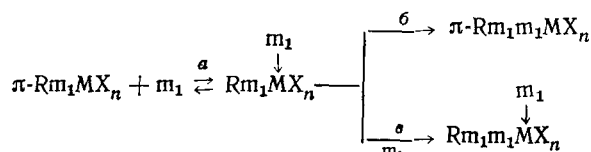
Каталитическая система	Растворитель	Порядок реакции		$E_a^{\text{эфф}}$, ккал/моль	Ссылки
		по мономеру	по катализатору		
Бутадиен					
$(\pi\text{-RNiI})_2$	бензол	1	0,5	15,5	[57]
$\pi\text{-RNiI}$; $[\text{Ni}] = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$	бензол		1		[76]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OCOCCL}_3)_2$	толуол	1	1	6,4	[77]
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OCOCCL}_3)_2$	толуол, хлор-бензол	1,4—1,6	1	10	[78]
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OCOCCL}_3)_2$	толуол, гексан	1,6—1,35	1	10	[78]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 \cdot \text{хлоранил}$	толуол	1	1	6,2	[79]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOH}$	толуол	2	1	12,1	[80]
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2 \cdot \text{TiCl}_4$	гептан	0—1*	1	14,6	[81]
$\pi\text{-RNiOCOCCL}_3$	толуол	1,5	1	11	[27]
$\pi\text{-R}_3\text{Cr}$	толуол	0	2	19	[31]
R_3TiI	толуол	1	0,5	8	[33]
$\text{R}_4\text{Mo} + \text{C}_3\text{H}_5\text{I}$	толуол	0	1	12	[46]
$\text{R}_4\text{Mo} + \text{CCl}_3\text{COOH}$	толуол	1	1	13	[47]
Изопрен					
$\pi\text{-RNiI}$	толуол	0—1*	0,6	19	[65]
$\pi\text{-RNiOCOCF}_3$	толуол	1	1	19	[82]
$\pi\text{-R}_3\text{Cr}$	толуол	0—1*	1	17	[29]
$\pi\text{-R}_2\text{CrOSi} \text{SiO}_2$	толуол	1	1	10	[30]

* При низких концентрациях мономера скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации, при более высоких (2—4 и выше моль/л) скорость не зависит от концентрации мономера. Чем ниже концентрация катализатора [29, 65] и температура [81], тем при более низкой концентрации мономера наблюдается нулевой порядок реакции по мономеру.

и реакции передачи цепи. Результаты исследований суммированы в табл. 4.

Эффективная энергия активации ($E_a^{\text{эфф}}$) для различных систем колебалась в пределах от 6 до 19 ккал/моль. Весьма низкой энергией активации характеризуются системы $\pi\text{-RNiCl}$ -хлоранил, $\pi\text{-RNiCl} \cdot \text{Ni}(\text{OCOCCL}_3)_2$ и трибензилтитаниодид (6—8 ккал/моль). В большинстве случаев скорость полимеризации диенов пропорциональна концентрации металлоорганического соединения в первой степени. При полимеризации под влиянием *бис*- π -аллилникельодида порядок скорости при обычно применяемых концентрациях катализатора ($[\text{Ni}] > 10^{-3}$ моль/л) равен 0,5—0,6. Отсюда следует, что олигоденилникельодиды, так же как и исходный π -аллилникельодид, находятся в димерной форме, а процесс полимеризации протекает на мономерной форме $\pi\text{-RNiI}$. Равный 0,6 порядок реакции полимеризации изопрена свидетельствует о несколько большей склонности олигоизопренилникельодида к диссоциации. В области очень низких концентраций $\pi\text{-RNiI}$ ($10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л) наблюдается первый порядок реакции по катализатору при полимеризации бутадиена [76]. Это позволяет предположить, что при таких концентрациях преобладающей является мономерная форма $\pi\text{-RNiI}$.

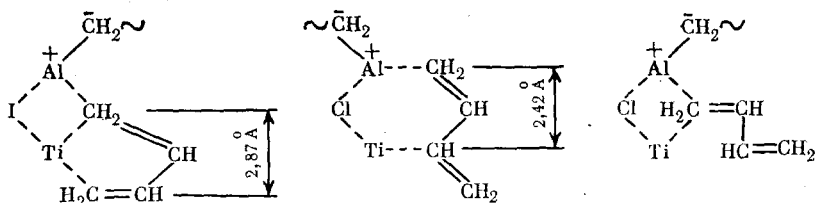
Порядок реакций по мономеру меняется от 1 до 2, что отражает влияние стадии координации мономера с активным центром. Схема вхождения мономера в полимерную цепь предусматривает равновесную стадию координации мономера с активным центром и стадию вхождения его в цепь по моно- или бимолекулярному механизму:



Направление *б* предусматривает мономолекулярный механизм внедрения координированного мономера в полимерную цепь по связи С—М, направление *в* — бимолекулярный механизм вытеснения координированного мономера другой молекулой мономера (из раствора). Возможно параллельное протекание обоих типов реакций, и порядок по мономеру может колебаться от 1 до 2 в зависимости от того, какая стадия из приведенных выше лимитирует общую скорость процесса.

IV. МЕХАНИЗМ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИ КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

В большинстве опубликованных ранее работ по полимеризации диенов под влиянием циглеровских систем природа активных центров и механизм полимеризации рассматривались с тех же позиций, что и при обсуждении полимеризации олефинов. Активному центру приписывалась структура биметаллического комплекса с мостиковыми связями. В первых работах принималось, что рост цепи протекает по связи С—Al алюминийорганического соединения, комплексно связанного с солью переходного металла. Более поздние схемы предусматривали определяющую роль переходного металла в этом комплексе и вхождение мономера не только по связи Al—C, но и по связи углерод—переходный металл. Структура формирующихся звеньев, как предполагалось в работах Фурукава [83], определяется длиной связи С—М, коррелирующей с электроотрицательностью металла. По мере уменьшения расстояния между двумя соседними позициями для координации структура становится более предпочтительной в ряду *цис*-, *транс*- и 1,2-присоединения, при которых приемлемыми расстояниями являются соответственно 2,87; 2,42 и менее 2,42 Å.

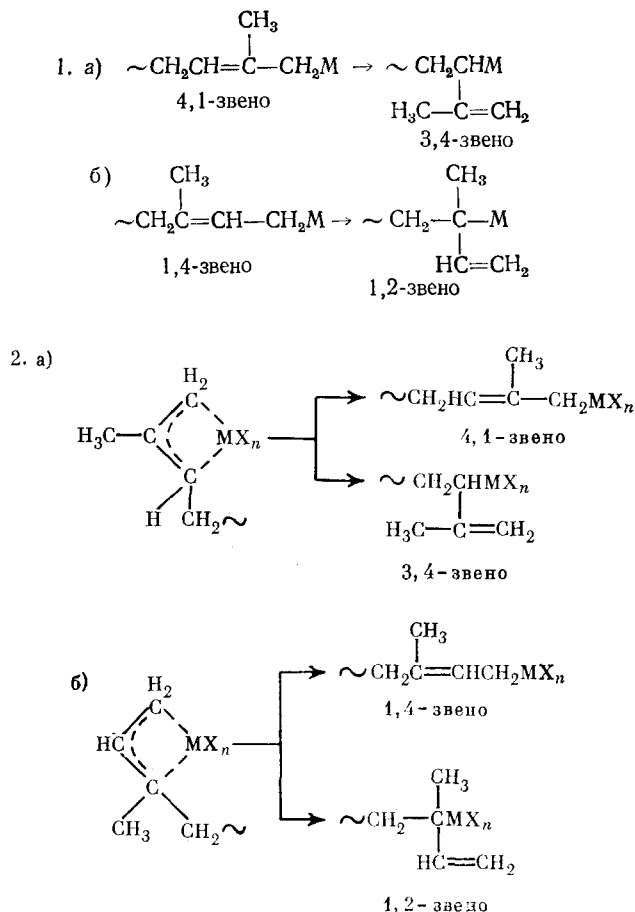


В циглеровском катализе стереорегулирование осуществляется комплексным катализатором, имеющим два центра координации. Представления о необходимости присутствия в комплексе второго, непереходного, металла (алюминия и др.) оказались несостоятельными после того, как была установлена возможность стереоспецифического катализа под влиянием индивидуальных металлорганических соединений переходных металлов. Первой стадией реакции полимеризации является координация мономера с переходным металлом.

1. Механизм формирования 1,4-*цис*- и *транс*-звеньев

При рассмотрении вопроса о механизме стереорегулирования мы исходим из того, что структура формирующихся при полимеризации звеньев определяется не конфигурацией мономера в растворе, а структурой концевой звена в активном центре [84—86]. Это означает, что *цис*- и *транс*-звенья генетически не связаны с цисоидным или трансоидным состоянием мономера. Микроструктура полимерной цепи уже дает некоторую информацию о природе активных центров. Так, в случае σ -металлорганических соединений переходных металлов и лития и в π -аллильных комплексах содержание 1,2- и 3,4-звеньев отражает определенную кон-

формацию активного центра, например:

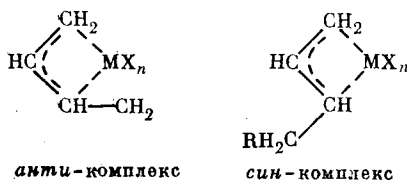


Формирование 1,2- и 3,4-звеньев генетически связано с определенной конфигурацией концевой σ - или π -аллильного активного центра. Поэтому одновременное наличие в полиизопрене и 1,2-, и 3,4-звеньев указывает на неоднородность построения цепи по признаку «голова—хвост» (структуры 1,4—1,4; 1,4—4,1; 4,1—1,4).

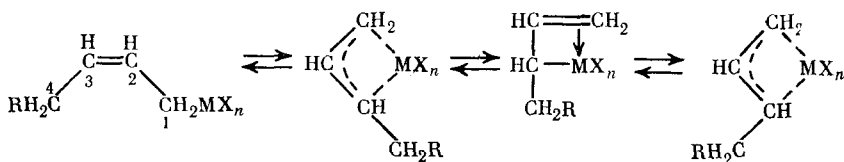
Примерами σ -металлорганических соединений переходных металлов, инициирующих полимеризацию, являются соединения Ti^{4+} , а также мо-

R

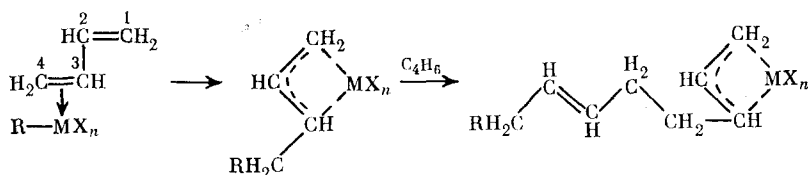
либденорганические соединения $\pi\text{-R}_2\text{MoX}$, в которых в росте цепи участвует только аллильная группа, связанная с молибденом σ -связью. К подобному же типу соединений относятся металлорганические соединения щелочных и щелочноземельных металлов и, по-видимому, большинство лантанидорганических соединений. В случае переходных металлов, особенно содержащих металл в восстановленном состоянии, алкенильные производные реализуются в виде более стабильных соединений π -аллильного типа в двух возможных конфигурациях (*анти*- и *син*-); например, для кротильных производных:



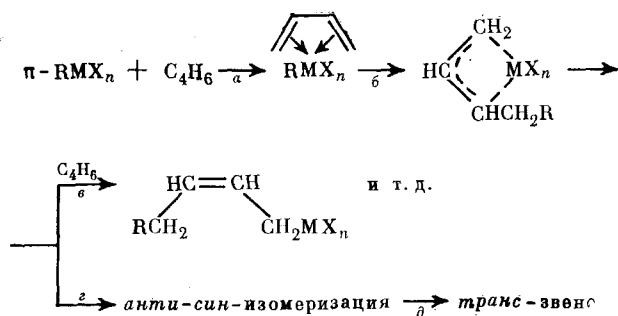
анти-Комплекс можно рассматривать как заготовку для *цис*-звена, *син*-комплекс — для *транс*-звена. Впервые Толман установил, что при присоединении бутадиена к HNi^+L_4 (L — фосфатный лиганд) сначала образуется *анти*-комплекс, который в дальнейшем изомеризуется в *син*-комплекс [87]. *анти-син*-Изомеризацию можно представить только через промежуточное σ -состояние, в котором металл связан с третьим углеродным атомом, поскольку непосредственные *цис-транс*-переходы энергетически затруднены.



Изомеризация протекает в результате миграции «противоиона» в системе аллильного сопряжения. Равновесное количество σ -форм в π -аллильных комплексах зависит от природы металла и окружающих его лигандов. Естественно, что образующие комплексы с переходным металлом электронодонорные соединения, к которым относится и полимеризующийся мономер, сдвигают равновесие в сторону σ -форм. Если на переходном металле имеется одна вакансия (для координации), то диен может координироваться только одной двойной связью, располагаясь в координационной сфере металла в трансoidной конформации. Тогда первичное вхождение мономера в цепь должно приводить к *транс*-звену [85]:



Однако в подавляющем большинстве случаев сопряженный диен играет роль бидентатного лиганда, располагающегося на металле в цисoidной конформации. При этом осуществляется переход π -аллильной структуры активного центра в σ -состояние:



Бидентатная координация сопряженного диена наиболее вероятна для мономерной формы металлорганического соединения, характеризующегося наибольшим числом вакансий для координации.

Реакция полимеризации представляет собой чередование стадий образования π -комплекса с диеном, превращения его в π -алкенильный после внедрения диена в цепь с дальнейшим переходом в σ -состояние при координации со следующей молекулой мономера (реакции $\alpha-\sigma$). Направление σ ведет к *анти-син*-изомеризации комплекса и образованию

транс-звеньев. Таким образом, при полимеризации под влиянием мономерных форм металлорганического соединения микроструктура цепи определяется соотношением скоростей роста и изомеризации активного центра. Для систем, характеризующихся первым порядком реакции по мономеру, можно было ожидать, что при очень малых концентрациях мономера, когда увеличивается продолжительность «жизни» концевой звена, должно наблюдаться увеличение количества *транс*-звеньев за счет *цис*-звеньев. Это было экспериментально подтверждено для случая применения индивидуальных металлорганических соединений никеля и цинкеролевских систем с участием соединений титана и кобальта [88] (рис. 2).

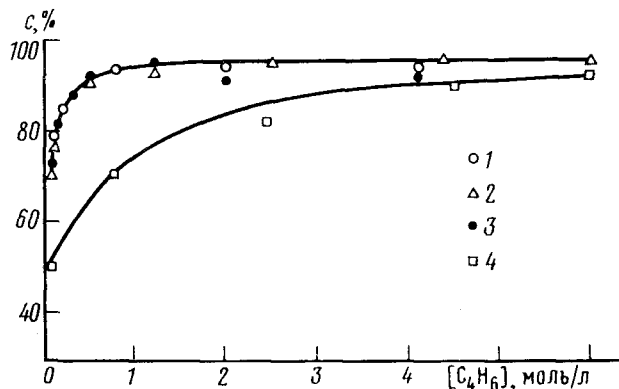
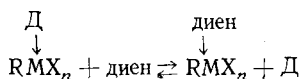


Рис. 2. Влияние концентрации мономера на микроструктуру полибутадиена [88] (c — содержание *цис*-звеньев): 1 — π - $C_5H_9NiCl-Ni(OCOCCH_3)_2$; 2 — π - $C_3H_5NiOCOCF_3$; 3 — $CoCl_2-R_2AlCl$; 4 — $TiI_2Cl_2-R_3Al$; 20° (1, 3, 4), 40° (2); растворитель — толуол (1, 3, 4); гептан (2)

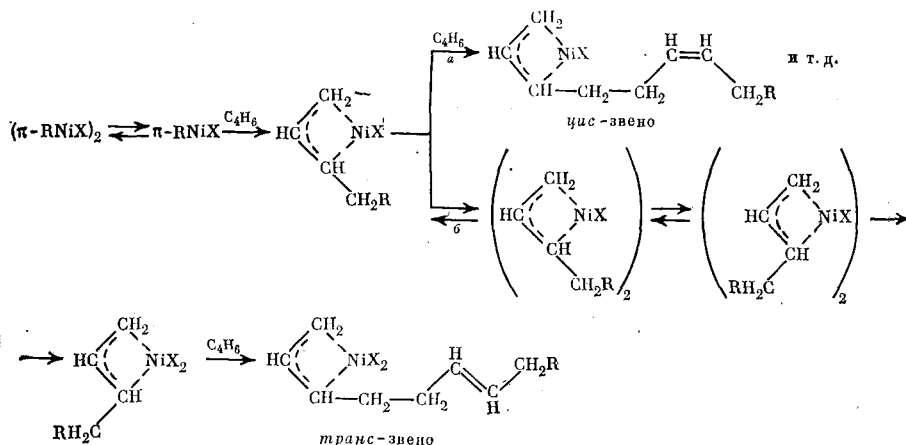
Приведенные на рис. 2 результаты исследований показывают, что во всех указанных случаях при низких концентрациях мономера (до 0,4 моль/л) наблюдается значительное уменьшение содержания *цис*-звеньев и соответствующее увеличение содержания *транс*-звеньев. Любые факторы, благоприятствующие «застреванию» концевой звена в активном центре, приводят к увеличению роли реакции изомеризации. Подобное действие оказывают электронодонорные соединения (Д), (эфиры, сульфиды, амины), координирующиеся с переходным металлом, вытесняя диен.



Как будет показано ниже, аналогичное действие при сополимеризации оказывает и второй мономер (m_2), если скорость его внедрения в цепь ниже скорости внедрения первого мономера (m_1).

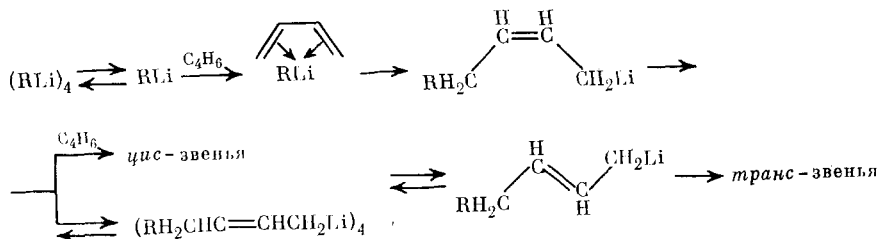
Большой интерес представляет рассмотрение вопроса о механизме стереорегулирования для случаев, когда металлорганический активный центр находится в ассоциированном состоянии, а основным истинным активным центром в стадии роста цепи является мономерная форма. Это относится, например, к *транс*-регулирующим π -алкенилникельгалогенидам, которые в растворе находятся в виде димеров и для которых порядок реакции по катализатору равен 0,5 [57], а также к бутадиенильным и изопренильным производным лития. Последние в углеводородном растворе находятся в виде ассоциатов $(RLi)_n$, а порядок реакции по катализатору равен 0,25 [91, 93]. Из приведенных данных следует, что в указанных случаях в полимеризации в основном принимает участие лишь небольшое количество мономерных активных центров, находящихся в равновесии с ассоциатами.

Применительно к π -алкенилникельгалогенидам механизм реакции роста цепи представляется схемой [86, 89]:



В первичном продукте присоединения диена к мономерной форме $\pi\text{-RNiX}$ звено имеет *цис*-конформацию. В образующихся далее ассоциатах протекает реакция *анти-син*(*цис-транс*)-изомеризации π -алкенильного звена, что приводит при последующей диссоциации к *транс*-звеньям [89]. Поскольку доля мономерных форм очень мала, решающая роль в формировании микроструктур принадлежит ассоциатам, не участвующим в актах роста цепи. Необходимо отметить, что при гидрогенолизе π -кродилникельхлорида образуется только *транс*- β -бутен при полном отсутствии *цис*-бутена [90]. Это свидетельствует о том, что равновесная концентрация *син*-формы в π -кродилникельгалогенидах близка к 100%.

В случае литийорганических соединений микроструктура цепи сильно зависит от концентрации RLi в растворе, что иллюстрируется данными табл. 5. По мере уменьшения концентрации RLi увеличивается содержание *цис*-звеньев в полиизопрене и полибутадиене. Можно ожидать, что при предельно малых концентрациях литийорганических соединений будут формироваться только *цис*-звенья. Более высокое содержание *цис*-звеньев в полиизопрене сравнительно с полибутадиеном при такой же концентрации RLi находится в соответствии с более высокой скоростью роста цепи. В работе [93] показано, что скорость гомополимеризации изопрена существенно выше, чем бутадиена. Механизм стереорегулирования при полимеризации диенов под действием литийорганических соединений следует представить такой же общей схемой, как для π -аллилникельгалогенидов:



цис-транс-Изомеризация в ассоциатах, по-видимому, протекает не по мономолекулярному механизму, а в результате переноса противоиона (Li^+) на соседние молекулы в ассоциатах, поскольку прямые *цис-транс*-переходы требуют высокой энергии активации.

Авторы работы [94] впервые показали, что полимеризация на кристаллическом этиллитии при подаче диена из газовой фазы протекает весьма медленно и приводит к преимущественному формированию 1,2-(3,4)- и *транс*-звеньев. Такая структура характерна для полимеризации с участием более поляризованной связи $\text{C}-\text{Li}$ в ассоциатах.

ТАБЛИЦА 5

**Влияние концентрации катализатора на микроструктуру полимеров,
полученных под влиянием литийорганических соединений
(20° С, растворитель — гептан)**

[RLi], моль/л	Содержание звеньев, %				Ссыл- ки	[RLi], моль/л	Содержание звеньев, %				Ссыл- ки
	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-	3,4-			1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-	3,4-	
Бутадиен						Изопрен					
0,073	30	46	24	—	[91]	0,061	74	18	0	8	[91]
0,0124	44	46	10	—	[91]	0,001	78	17	0	5	[91]
0,0003	47	45	8	—	[91]	0,0001	84	11	0	5	[91]
0,000054	70	28	2	—	[91]	0,000008	97	0	0	3	[91]
0,00001	86	10	4	—	[92]						

Строение ассоциатов сильно зависит от их состава. На это указывает различный состав бутенов, образующихся при разложении водой или кислотой гомоассоциатов кротиллития или смешанных ассоциатов кротиллития с алкилами лития. В первом случае образуются преимущественно β-бутены, во втором — α-бутен [95].

Различия в микроструктуре полиизопрена и полибутадиена при одной и той же концентрации RLi может объясняться также различной скоростью *цис-транс*-изомеризации в ассоциатах.

Выше было показано, что на одном и том же переходном металле в зависимости от природы лигандов формируются либо *транс*-, либо *цис*-звенья. Можно было ожидать, что скорость роста в *цис*-регулирующей системе (*v_a*) будет существенно выше, чем в *транс*-регулирующей (*v_b*). В табл. 6 приведены данные, иллюстрирующие снижение скорости роста цепи (*v_a/v_b*) на одном и том же металле (Ni, Cr и Ti) при обращении стереоспецифичности действия из *цис*- в *транс*-стереорегулирование.

ТАБЛИЦА 6

**Сопоставление скорости роста цепи
в *цис*- и *транс*-стереорегулирующих системах [96]**

№ п/п	Каталитическая система	Содержание звеньев, %				v_a/v_b
		цис-	транс-	1,2-	3,4-	
Изопрен						
1а	$\pi\text{-RCr} \begin{matrix} \nearrow \text{OAl} \\ \searrow \text{OAl} \end{matrix} \mid \text{Al}_2\text{O}_3$	95	0	0	5	10^3
1б	$\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} \text{Cr-O-Si} \mid \text{SiO}_2$	0	95	0	5	
Бутадиен						
2а	$\pi\text{-RNiCl} \cdot \text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$	97	0	3	5	$7,8 \cdot 10^2$
2б	$(\pi\text{-RNi})_2$	0	95	5		
3а	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$	95	2	3	60	$7,4 \cdot 10^3$
3б	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	20	20	60		

Положительная роль электроноакцепторных компонентов, образующих комплексы с металлоорганическим активным центром, состоит в уменьшении вероятности образования ассоциатов и увеличении скорости роста цепи. Следует отметить, что в системах с участием соединений ванадия, характеризующихся очень большой скоростью роста цепи (на что указывает образование очень высокомолекулярных полимеров изопрена и бутадиена) реализуются в основном *транс*-структуры (95—98% *транс*-звеньев). С учетом изложенных соображений о механизме стереорегулирования это может быть обусловлено очень большой скоростью *цис-транс*-изомеризации или монодентатной координацией диена.

2. О механизме формирования 1,2-(3,4)-структур

Преимущественное образование 1,2-(3,4)-звеньев при полимеризации диенов под влиянием $R\text{Li}$ в сольватирующих средах или под влиянием $R\text{K}(\text{RNa})$ всегда связано с повышением полярности связи $\text{C}-\text{M}$. В этих системах, так же как во всех анионных системах, приводящих к преимущественному образованию 1,2-(3,4)-структур, при сополимеризации бутадиена (m_1) со стиролом (m_2) стирол значительно реакционноспособнее бутадиена ($r_2 \gg r_1$). Напротив, в координационных системах диены значительно реакционноспособнее стирола, независимо от характера стереорегулирования, что иллюстрируется данными табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Относительная активность бутадиена (m_1) и стирола (m_2) при координационной сополимеризации (растворитель — толуол)

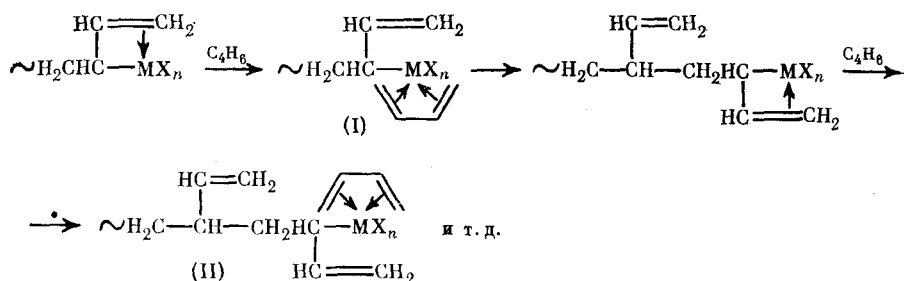
Каталитическая система	Содержание звеньев в бутадиеновой части цепи, %			r_1	r_2	Ссылки
	цис-	транс-	1,2-			
RLi^*	0	9	91	0,2	8,0	[97]
RLi^{**}	43	50	7	10	0,035	[98]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{MoOCOCCL}_3$	8	2	90	30,5	0,02	[99]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{W} + \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$	0	9	91	10,1	0,12	[99]
$(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Zr}$	61	4	35	34	0,02	[99]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	15	25	60	27,5	0,02	[99]
$\pi\text{-RNiCl} \cdot \text{хлоранил}$	96	2	2	4,6	0,13	[100]
$\pi\text{-RNiCl} \cdot \text{CCl}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	93	6	1	4,6	0,13	[100]

* Растворитель — ТГФ.

** Растворитель — бензол.

Приведенные данные указывают на то, что формирование 1,2-(3,4)-звеньев в рассматриваемых системах связано с координационным механизмом действия, а не с поляризацией связи $\text{C}-\text{M}$. Как это отмечалось выше, преимущественное образование 1,2-(3,4)-звеньев характерно для металлоорганических соединений типа MR_n ($\text{M} = \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$), R_3MoX , R_3WX и др., причем при полимеризации бутадиена характерно образование кристаллического или аморфного полимера, с синдиотактическим расположением звеньев (для R_3MoX и R_3WX). Многие из указанных в табл. 7 систем активны также в процессах полимеризации олефинов, что указывает на стабильность σ -металлоорганических соединений. Стабильность σ -связи $\text{C}-\text{M}$ повышается в случае полимеризации диенов за счет эффекта сопряжения ее с двойной связью.

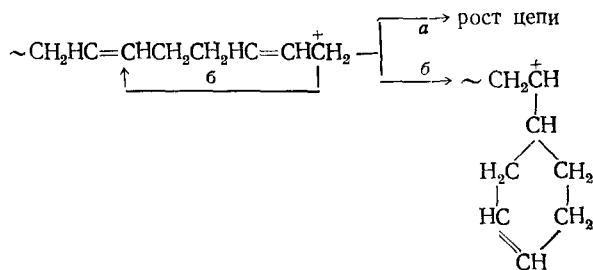
Хотя механизм формирования 1,2-звеньев в координационных системах экспериментально пока не изучен, можно высказать соображения о наиболее вероятном пути формирования синдиотактических структур под влиянием металлоорганических соединений Mo , W , Co и некоторых других металлов [101].



Комплексы (I) и (II), образующиеся попеременно в ходе роста цепи, стерически различаются по положению π -координирующихся двойных связей конечного звена полимерной цепи и мономера. Такой механизм роста цепи приводит к синдиотактическому расположению звеньев.

V. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ В КООРДИНАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

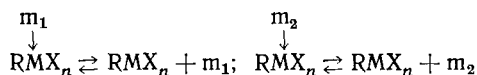
По относительной реакционной способности в катионных и в анионных системах диены располагаются в антибатной зависимости: хлоропрен, бутадиен, изопрен, *транс*-пиперилен, циклогексадиен, 2,3-диметилбутадиен. В этом ряду наблюдается рост реакционной способности при катионной природе активных центров и снижение — при полимеризации под влиянием анионных систем [97]. Указанный ряд реакционной способности диенов в катионных системах хорошо иллюстрируется ростом значений r_2 при сополимеризации изобутилена (m_1) с диенами (m_2). Близость значений констант сополимеризации r_1 и r_2 при катионной сополимеризации диенов с соответствующими им олефинами, например бутадиена с β -бутеном [102], благоприятствует развитию процессов циклизации в ходе полимеризации и сополимеризации диенов:



В связи с большой стерической вероятностью реакция b весьма интенсивно протекает и при малой глубине полимеризации, приводя к циклизации и потере ненасыщенности.

При анионной сополимеризации, например под влиянием металлоорганических соединений щелочных металлов, значения r_1 и r_2 , отражающие реакционную способность мономеров, соответствуют приведенному выше ряду.

Наиболее важной, характерной особенностью сополимеризации в координационных системах, особенно под влиянием металлоорганических соединений переходных металлов, является роль стадии координации в реакционной способности мономеров. Вероятность вхождения мономера в цепь определяется как равновесием в стадии координации:



так и скоростью вхождения координированного мономера в цепь. Поскольку продолжительность «жизни» концевой звена в активном центре зависит от скорости вхождения координированного мономера (m_1 и m_2) в цепь, то в процессе сополимеризации должна меняться и скорость *цис-транс*-изомеризации этого звена. Поэтому структура сополимеров может весьма существенно отличаться от структуры гомополимеров. В табл. 8 приведены данные об относительной реакционной способности диенов при сополимеризации под влиянием различных циглеровских систем и металлоорганических соединений никеля и лития. Как видно из приведенных данных значения r_1 и r_2 сильно зависят от природы металлоорганического активного центра. Эталонном для сопоставления может служить сополимеризация в углеводородных средах под влиянием RLi , где проявляются наиболее типичные для систем анионного типа закономерности. Если в анионных системах реакционная способность бутадиена (r_1) значительно выше, чем у изопрена, пиперилена и 2,3-диметилбутадиена (r_2), то в системах циглеровского типа значения активности тех же пар мономеров сильно сближаются, в некоторых случаях они становятся равными, а в отдельных случаях, например при сополимеризации бутадиена с изопреном или циклогексадиеном под влиянием $\pi\text{-RNiI}$, значение r_2 гораздо выше r_1 .

Второй отличительной особенностью сополимеризации под влиянием координационных систем с участием переходных металлов является вза-

ТАБЛИЦА 8

Относительная активность мономеров (m_1) в процессе координационной сополимеризации

m_1	Каталитическая система	Растворитель	r_1	r_2	Ссылки
m_1 — Бутадиен					
Изопрен	$TiCl_4 + (изо-C_4H_9)_3Al$	бензол	1,00	1,00	[103, 104]
	$TiI_4 + (изо-C_4H_9)_3Al$	бензол	1,88	0,55	[105]
	$CoCl_2 \cdot C_2H_5OH + (изо-C_4H_9)_2AlCl$	бензол	2,30	1,15	[103]
	$NiCl_2 \cdot Py + (C_2H_5)_2AlCl$	бензол	1,15	0,59	[106]
	$\pi-RNiCl + TiCl_4$	толуол	6,20	1,15	[104, 107, 108]
	$(\pi-RNiI)_2$	толуол	0,30	2,35	[66, 109]
	$\pi-R_2CrOSi/SiO_2$	толуол	1,06	0,80	[62, 110]
Циклогексадиен	хромокисный катализатор	толуол	1,04	0,76	[62, 110, 111]
	RLi	гексан	3,38	0,47	[105]
	$(\pi-RNiI)_2$	толуол	0,80	1,10	[112]
	$\pi-RNiCl \cdot Ni(OCOCCl_3)_2$	толуол	0,47	0,93	[113]
транс-Пиперил- лен	$\pi-RNiCl \cdot A^*$	толуол	0,23—0,50	0,6—1,0	[113]
	$(\pi-RNiI)_2$	толуол	1,20	0,32	[82, 109]
	$TiI_4 + R_3Al$	толуол	3,60	0,50	[104, 107]
	$CoCl_2 + R_2AlCl$	толуол	1,20	0,30	[104, 107]
2,3-Диметилбу- тадиен	$TiI_4 + R_3Al$	толуол	6,30	0,15	[104, 107]
	$TiCl_4 + R_3Al$	толуол	2,16	0,33	[114]
	$\pi-RNiCl \cdot$ хлоранил	толуол	2,80	0,18	[115]
	$CoCl_2 + R_2AlCl$	толуол	2,70	1,13	[114]
Стирол	$\pi-RNiCl \cdot A^*$	толуол	4,60	0,13	[100]
	RLi	бензол	10,00	0,035	[116]
	$RCaI$	бензол	10,00	0,04	[117]
m_1 — Изопрен					
Циклогексадиен	$(\pi-RNiI)_2$	бензол	0,50	1,64	[118]
	$TiCl_4 + LiR$ (1 : 1)	толуол, гептан	0,30	0,80	[119]
	RLi	бензол	0,80	0,40	[119]
Пиперил- лен	RLi	гексан	17±5	0,06	[120]
	$Ti(OR)_4 + (C_2H_5)_3Al$	бензол	0,30	0,50	[121, 122]
2,3-Диметилбу- тадиен	RLi	гексан	17,00	0,06	[120]

* A — акцептор.

имное влияние мономеров на микроструктуру цепи. Структура сополимеров в большинстве случаев отличается от структуры гомополимеров, получаемых в присутствии тех же катализаторов. Под влиянием второго мономера (изопрена, пиперилена, 2,3-диметилбутадиена), участвующего в сополимеризации, *цис*-бутадиеновые звенья в сополимере переходят в *транс*-звенья, количество которых примерно равно содержанию второго мономера в цепи. Это указывает на прямую генетическую связь между обращением *цис*-бутадиенового звена в *транс*-звено и внедрением в цепь второго мономера. В табл. 9 приводятся данные по сополимеризации бутадиена с другими мономерами под влиянием *цис*-регулирующих систем TiI_4-R_3Al и $\pi-RNiCl \cdot A$. Наряду с повышением содержания *транс*-бутадиеновых звеньев наблюдается изменение микроструктуры входящих в цепь изопреновых и 2,3-диметилбутадиеновых звеньев в сторону увеличения содержания *цис*-звеньев. Во всех рассмотренных случаях электронодонорные добавки (эфир, сульфиды, амины) оказывают на структуру гомополимера бутадиена такое же влияние, как второй сомономер при сополимеризации.

Следует отметить, что скорость роста цепи падает при переходе от гомо- к сополимеризации, а при гомополимеризации бутадиена — также

Относительная активность мономеров (m) и микроструктура сополимеров (m_1 — бутадиен, глубина конверсии $\sim 10\%$)

Каталитическая система	m_2	[m_2], мол. доля *	Содержание звеньев в бутадиеновой части цепи, %			$r_1; r_2$	Ссылки
			цис-	транс-	1,2-		
$TiI_4 + R_3Al$	изопрен	0	90	6	4	$r_1 = 2,8 \pm 0,2;$ $r_2 = 0,53 \pm 0,05$	[104, 107, 108]
		0,30	49	37	12		
		0,66	41	40	19		
$TiI_4 + R_3Al$	2,3-диметилбутадиен	0,35	76	19	5	$r_1 = 6,3 \pm 0,2;$ $r_2 = 0,15 \pm 0,06$	[104, 107, 108]
$\pi-C_4H_7NiCl + TiCl_4$	изопрен	0	90	8	2	$r_1 = 6,2 \pm 0,4;$ $r_2 = 1,15 \pm 0,08$	[104, 107, 108]
		0,10	77	19	4		
		0,26	71	24	5		
		0,68	50	39	11		
$\pi-C_4H_7NiCl + \text{хлоранил}$	2,3-диметилбутадиен	0	96,5	1,5	2	$r_1 = 2,8 \pm 0,3;$ $r_2 = 0,18 \pm 0,05$	[115]
		0,14	87	7	6		
		0,28	78	13	9		
		0,51	64	20	16		
		0,72	40,5	37,5	21		

* Содержание m_2 в сополимере.

под влиянием добавок электронодонорных соединений. При сополимеризации бутадиена (m_1) с циклогексадиеном (m_2) под действием комплексов $\pi-RNiX \cdot A$ $r_2 > r_1$ и в сополимере полностью сохраняется *цис*-конфигурация бутадиеновых звеньев [113]. При сополимеризации бутадиена с изопреном и бутадиена с пипериленом под влиянием *транс*-регулирующих систем ($\pi-RNiI$, $\pi-R_2CrOSi/SiO_2$) в сополимерах полностью сохраняется *транс*-конфигурация звеньев [111]. Эти положения иллюстрируются данными табл. 10.

При сополимеризации бутадиена с другими диенами на циглеровских системах, содержащих активные центры с участием соединений кобальта, под влиянием второго мономера также наблюдается обращение стереорегулирования, но не в *транс*-, а в 1,2-звенья, количество которых примерно соответствует молярному содержанию второго мономера в цепи. Это иллюстрируется данными табл. 11. Видно, что при примерно равных значениях r_1 и r_2 изопрен и 2,3-диметилбутадиен вызывают резкое повышение содержания 1,2-бутадиеновых звеньев в цепи сополимера. Учитывая, что система на основе соединений кобальта в определенных условиях применяется для получения кристаллического 1,2-полибутадиена, можно предположить, что при координации второго, более электронодонорного мономера, концевое бутадиенильное звено переходит в σ -состояние, аналогично схеме, предложенной выше для соединения молибдена и вольфрама. Совершенно аналогичное влияние на микроструктуру гомополимера бутадиена оказывают электронодонорные добавки (эфиры, сульфиды, амины), приводящие к увеличению количества 1,2-звеньев.

Следует отметить, что в сополимерах бутадиена с изопреном в изопреновой части цепи сополимера исчезают 3,4-звенья, содержание которых в гомополимере, полученном на «кобальтовой» системе, достигает 31%. Это означает, что рядом с бутадиеновыми звеньями в цепи находятся только 1,4-изопреновые звенья. В случае сополимеров бутадиена с 2,3-диметилбутадиеном наблюдается переход *транс*-звеньев 2,3-диметилбутадиена, расположенных рядом с бутадиеновыми, в *цис*-звенья. При совместном присутствии второго мономера и электронодонора наблюдается еще более резкое увеличение содержания 1,2-бутадиеновых звеньев в сополимере.

ТАБЛИЦА 10

Относительная активность мономеров (m) и микроструктура сополимеров (m_1 — бутадиев)

Каталитическая Система	m_2	$[m_2]$, мол. доля *	Содержание звеньев в бутадиевой части, %			$r_1; r_2$	Ссылки
			цис-	транс-	1,2-		
π -RNiCl·A	циклогексадиен	0	96	2	2	$r_1=0,4-0,5;$ $r_2=0,8-1,0$	[113]
		0,175	95,5	2	2,5		
		0,355	94,5	2,5	3,0		
		0,565	94,0	3,0	—		
π -C ₃ H ₅ NiI	изопрен	0	0	95	5	$r_1=0,30\pm 0,04;$ $r_2=2,35\pm 0,15$	[82, 109]
		0,50	0	96	4		
		0,83	0	91	9		
π -C ₃ H ₅ NiI	транс-пиперилен	0,20	0	94	6	$r_1=1,12\pm 0,13;$ $r_2=0,32\pm 0,08$	[82, 109]
		0,40	0	95	5		
		0,75	0	96	4		
π -R ₂ CrOSi SiO ₂	изопрен	0,45	0	97	3	$r_1=1,06; r_2=0,8$	[62, 111]
		0,70	0	97	3		
		0,83	0	97	3		

* Содержание m_2 в сополимере.

Относительная активность мономеров (m_1) и микроструктура цепи при сополимеризации под влиянием каталитической системы $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{изб-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ (m_1 — бутадиен) [104, 107, 108]

m_2	[m_2], мол. доля*	Содержание звеньев в бутадиеновой части, %			$r_1; r_2$
		цис-	транс-	1,2-	
Изопрен	0	94	3	3	$r_1 = 1,0 \pm 0,1$; $r_2 = 0,9 \pm 0,1$
	0,32	75	7	18	
	0,53	58	3	39	
2,3-Диметилбутадиен	0,27	44	7	49	$r_1 = 0,74 \pm 0,02$; $r_2 = 0,67 \pm 0,05$
	0,41	26	6	68	
транс-Пиперилен	0,21	95**		5	
	0,41	80**		20	
	0,57	50**		50	

* Содержание m_2 в сополимере.

** Суммарное содержание цис- и транс-звеньев.

Скорость процесса существенно понижается в присутствии второго мономера или электронодонорной добавки [104, 107, 108].

Отдельные разделы работ были в свое время обобщены и опубликованы в [60, 86, 101, 123—125].

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что истинными активными центрами для стереоспецифической полимеризации диенов являются индивидуальные металлорганические соединения переходных металлов. Рост цепи протекает путем внедрения мономера по связи углерод — переходный металл. Стереоспецифичность действия определяется природой металла и окружающих его лигандов.

Вывинутые экспериментально обоснованные представления о механизме стереорегулирования, предусматривающие, что структура звеньев полимерной цепи определяется структурой концевой звена в активном центре в стадии роста цепи. Установлены специфические особенности координационной сополимеризации, отличающие ее от ионной и радикальной сополимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Franke W. Kautschuk und Gummi, 1958, B. 11, S. 254.
2. Натта Дж. Химия и технология полимеров, 1960, № 7/8, с. 112.
3. Kraus G., Short J., Thornton V. Rubber Plast. Age, 1957, v. 38, p. 880.
4. Natta G. J. Polym. Sci., 1960, v. 48, p. 219.
5. Moyer P. H., Lehr M. H. Ibid., 1965, A, v. 3, p. 217.
6. Бабицкий Б. Д., Долгопосок Б. А., Кроль В. А. Химич. наука и пром-сть, 1957, т. 2, с. 392.
7. Natta G., Porri L., Mazzei A. Chim. e ind., 1959, v. 41, p. 398.
8. Долгопосок Б. А., Кропачева Е. Н., Хренникова Е. К. и др. Докл. АН СССР, 1960, т. 135, с. 847.
9. Throckmorton M. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1969, B. 22, S. 293.
10. Shen Z., Long Z., Zhong C. Sci. Sin. (Eng. Trans.), 1964, v. 13, p. 1339; 1974, v. 17, p. 656; 1980, v. 23, p. 734.
11. Монаков Ю. Б., Рафилов С. Р., Биешев Я. Х. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 1174; 1977, т. 234, с. 1125.
12. Natta G., Porri L., Fiore L., Zanini G. Chim. e ind., 1958, v. 40, p. 362.
13. Natta G., Porri L., Fiore L., Zanini G. Ibid., 1958, v. 40, p. 116.
14. Zachoval J., Vernovič B. J. Polym. Sci., 1966, B, v. 4, p. 965.
15. Vernovič B., Zachoval J. J. Chem. průmysl., 1966, v. 16, p. 344.
16. Natta G., Porri L., Zanini G., Fiore L. Chim. e ind., 1959, v. 41, p. 526.
17. Natta G., Porri L., Carbonaro A., Corradini P. Makromol. Chem., 1962, B. 51, S. 229.
18. Bawn C. E. H., North A. M., Walker J. S. Polymer, 1964, v. 5, p. 419.
19. Natta G., Porri L., Carbonaro A. Makromol. Chem., 1962, B. 51, S. 126.

20. Wilke G. *Angew. Chem.*, 1956, B. 68, S. 306.
21. Болдырева И. И., Долгоплоск Б. А., Кроль В. А. *Химич. наука и пром-сть*, 1957, т. 2, с. 391.
22. Longiave C., Castelli R., Groce G. F. *Chim. e ind.*, 1961, v. 43, p. 625.
23. Susa E. J. *Polym. Sci.*, 1964, C, p. 399.
24. Wilke G., Bogdanovič B. *Angew. Chem.*, 1961, B. 73, S. 756; 1966, B. 78, S. 157.
25. Fischer E. O., Bürger C. Z. *Naturforsch.*, 1961, B. 16b, S. 77.
26. Яшин А. И., Тинякова Е. И., Брянцева Ю. В., Миесеров К. Г., Махди В., Долгоплоск Б. А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, с. 1608.
27. Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Высокомолек. ссод.*, 1969, т. 11А, с. 1645.
28. Kurras E., Klimsch P. *Monatsber. Deutsche Akad. Wiss.*, 1964, B. 6, S. 736.
29. Гавриленко И. Ф., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1976, т. 228, с. 351.
30. Стефановская Н. Н., Шмони́на В. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1973, т. 211, с. 862.
31. Орешкин И. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Высокомолек. ссод.*, 1969, т. 11А, с. 1840.
32. Giannini U., Zucchini U., Albizzati E. J. *Organomet. Chem.*, 1971, v. 26, p. 357.
33. Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1973, т. 208, с. 856.
34. Collier M. R., Lappert M. F., Pearce R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 445.
35. Бейлин С. И., Бондаренко Г. Н., Вдовин В. М., Долгоплоск Б. А., Маркевич И. Н., Наметкин Н. С., Полегаев В. А., Свергун В. И. *Докл. АН СССР*, 1974, т. 218, с. 1347.
36. Бейлин С. И., Гольштейн С. Б., Долгоплоск Б. А., Гузман И. Ш., Тинякова Е. И. Там же, 1977, т. 235, с. 99; *J. Organomet. Chem.*, 1977, v. 142, p. 145.
37. Афиногенова Л. Л., Гузман И. Ш., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1980, т. 252, с. 1408.
38. Орешкин И. А., Черненко Г. М., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1966, т. 169, с. 1102.
39. Яковлева О. Н., Шараев О. К., Миесеров К. Г., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1974, т. 218, с. 593.
40. Афиногенова Л. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХХС АН СССР, 1981.
41. Багдасарьян А. Х., Кофман В. Л., Фролов В. М., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1974, т. 219, с. 102.
42. Багдасарьян А. Х., Бондаренко Г. Н., Горелик В. М., Долгоплоск Б. А. *Кинетика и катализ*, 1979, т. 20, с. 321.
43. Oberkirch W. *Diss. Aachen Techn. Hochschule*, 1963.
44. Тер-Минасян Р. И., Паренаго О. П., Фролов В. М., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1970, т. 194, с. 1372.
45. Орешкин И. А., Редькина Л. И., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Высокомолек. ссод.*, 1972, т. 14Б, с. 384.
46. Тер-Минасян Р. И., Паренаго О. П., Фролов В. М., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1974, т. 214, с. 824.
47. Орешкин И. А., Островская И. Я., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1967, т. 173, с. 1349.
48. Чигир Н. Н., Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1982, т. 263, с. 375.
49. Маркевич И. Н., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1983, т. 268, с. 892.
50. Яковлев В. А., Воллерштейн Е. Л., Черезова Л. С., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1983, т. 268, с. 1422.
51. Dolgoplosk B. A., Tynyakova E. I., Guzman I. Sh., Afinogenova L. L. *J. Organomet. Chem.*, 1983, v. 244, p. 137.
52. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Гузман И. Ш., Смеркин С. П., Бондаренко Г. Н., Шапиро А. М. *Докл. АН СССР*, 1983, т. 272, с. 394.
53. Бейлин С. И., Гольштейн С. Б., Долгоплоск Б. А. Там же, 1976, т. 229, с. 351; *J. Organomet. Chem.*, 1976, v. 117, p. 237.
54. Шараев О. К., Алферов А. В., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1965, т. 164, с. 119.
55. Островская И. Я., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1971, т. 197, с. 1343.
56. Редькина Л. И., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Докл. АН СССР*, 1969, т. 186, с. 397.
57. Лазуткин А. М., Вашкевич В. А., Медведев С. С. Там же, 1967, т. 175, с. 859.
58. Porri L., Natta G., Gallazzi M. C. *Chim. e ind.*, 1964, v. 46, p. 428.
59. Бабицкий Б. Д., Долгоплоск Б. А., Корнер В. А., Лобач М. И., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. *Изв. АН СССР. ОХН*, 1965, с. 1507.
60. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1970, с. 344.
61. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Шараев О. К. *Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов*. М.: Наука, 1968.
62. Шмони́на В. Л., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Euro. Polym. J.*, 1974, v. 10, p. 605.

63. Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, с. 661; Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 1329.
64. Афиногенова Л. Л., Гузман И. Ш., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 383.
65. Соболева Т. В., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1973, т. 212, с. 893.
66. Маркевич И. Н., Тигер А. Е., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 185.
67. Выдрина Т. К., Гузман И. Ш., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 602.
68. Мушина Е. А., Выдрина Т. К., Сахарова Е. В., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1967, т. 177, с. 361.
69. Шараев О. К., Алферов А. В., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1967, т. 177, с. 140.
70. Азизов А. Г., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1969, т. 11Б, с. 746.
71. Азизов А. Г., Выдрина Т. К., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, с. 349.
72. Фролов В. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1974.
73. Рабовская Р. В., Парфенова Г. А., Тинякова Е. И. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2352.
74. Афиногенова Л. Л., Гузман И. Ш., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 1162.
75. Варданян Л. М., Нго Зуй Кыонг, Коршак Ю. В., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1971, т. 13Б, с. 19.
76. Лазуткина А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск; Ин-т катализа СО АН СССР, 1974.
77. Выдрина Т. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1968, т. 183, с. 591.
78. Тинякова Е. И., Литманович А. Д., Рабовская Р. В. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 2552.
79. Азизов А. Г., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, с. 582.
80. Горелик В. М., Новикова Е. С., Паренаго О. П., Фролов В. М., Долгоплоск Б. А. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1428.
81. Пакуро Н. И., Заболотская Е. В. Высокомолек. соед., 1973, т. 15Б, с. 796.
82. Соболева Т. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1977.
83. Фурукаева Дж. Химия и технология полимеров, 1963, № 5, с. 83.
84. Долгоплоск Б. А., Бабицкий Б. Д., Кормер В. А., Лобач М. И., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 1300.
85. Долгоплоск Б. А., Моисеев И. И., Тинякова Е. И. Там же, 1967, т. 173, с. 1087.
86. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2441.
87. Tolman C. A. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6777.
88. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Редькина Л. И., Соболева Т. В., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 387; 1974, т. 215, с. 1380.
89. Бейлин С. И., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Там же, 1974, т. 219, с. 1119.
90. Фролов В. М., Волков А. В., Паренаго О. П., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 1359.
91. Gerbert W., Hins J., Sinn H. Makromol. Chem., 1971, B. 144, S. 97.
92. Шаталов В. П., Кирчевская И. Ю., Проскурина Н. Н. и др. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 1347.
93. Спирин Ю. Л., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Там же, 1962, т. 146, с. 368.
94. Поляков Д. К., Балашова Н. И., Полякова Г. Р., Изюмников А. Л. Там же, 1974, т. 218, с. 152.
95. Гольштейн С. Б., Воллерштейн Е. Л., Долгоплоск Б. А. Там же, 1980, т. 252, с. 880.
96. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Стефановская Н. Н., Гавриленко И. Ф., Соколова В. Л. Там же, 1976, т. 229, с. 119.
97. Бреслер Л. С., Долгоплоск Б. А., Колечкова М. Ф., Кропачева Е. Н. Там же, 1963, т. 151, с. 357.
98. Коротков А. А., Ракова Г. В. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, с. 1482.
99. Воллерштейн Е. Л., Бейлин С. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 1071.
100. Островская И. Я., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1968, т. 181, с. 892.
101. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 963.
102. Богомольный В. Я., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 159, с. 1069; Высокомолек. соед., 1968, т. 10Б, с. 370.
103. Бреслер Л. С., Долгоплоск Б. А., Колечкова М. Ф., Кропачева Е. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 357.
104. Смирнова И. Н., Кроль В. А., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 647.
105. Furukawa J., Saegusa T., Irako K., Narumiya T. Kogyo Kagaku Zasshi, 1962, v. 65, p. 2074. С. а. 58 11553 (1963).
106. Furukawa J., Saegusa T., Narumiya T., Hirooka N. Ibid., 1962, v. 65, p. 2082.

107. Смирнова И. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1971.
108. Смирнова И. Н., Долгоплоск Б. А., Кроль В. А. In: Kinetics and Mechanism of Polyreactions. IUPAC. Int. Symp. on Macromolecular Chemistry (Budapest, 1969). Preprints, v. 2, Budapest: Acad. Kiado, 1969, p. 291.
109. Соболева Т. В., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 619.
110. Шмоница В. Л., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1973, т. 209, с. 369.
111. Шмоница В. Л., Куперман Ф. Е., Сахарова Е. В., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1967, т. 9А, с. 1602.
112. Нго Зуи Кыонг, Коршак Ю. В., Долгоплоск Б. А. Там же, 1971, т. 13Б, с. 641.
113. Черненко Г. М., Бейлин С. И., Долгоплоск Б. А., Тетерина М. П., Фролов В. М. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 133.
114. Бреслер Л. С., Долгоплоск Б. А., Кропачева Е. Н., Нельсон К. В., Никитина А. П. Там же, 1963, т. 151, с. 1322.
115. Нго Зуи Кыонг, Коршак Ю. В., Бондаренко Г. Н., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1973, т. 15Б, с. 375.
116. Korotkov A. A. Angew. Chem., 1958, B. 70, S. 85.
117. Смирнягина Н. А., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1967, т. 174, с. 587.
118. Варданян Л. М., Нго Зуи Кыонг, Коршак Ю. В., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1971, т. 13Б, с. 19.
119. Dawans F. J. Polym. Sci., 1964, A, v. 2, p. 3297.
120. Коротков А. А., Ракова Г. В., Ли Цзун-чан. Докл. АН СССР, 1959, т. 126, с. 582.
121. Bujadoux K., Galin M., Szubarga A., Jozefonvicz J. Europ. Polym. J., 1974, v. 10, p. 1.
122. Natta G., Porri L., Carbonaro A., Stoppa G. Makromol. Chem., 1964, B. 77, S. 114.
123. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Бондаренко Г. Н., Паренаго О. П., Стефановская Н. Н., Фролов В. М., Шараев О. К., Яковлев В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2498.
124. Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 325; 1974, т. 16А, с. 1171.
125. Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I. In: Kinetics and Mechanism of Polyreactions: IUPAC Int. Symp. on Macromolecular Chemistry (Budapest, 1969). Plenary and Main Lectures. Budapest: Acad. Kiado, 1971, p. 321.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР, Москва