

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**

Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И.

Обобщены итоги экспериментальных исследований по синтезу индивидуальных металлорганических соединений переходных металлов и изучению их катализитической 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 металлорганических соединений переходных металлов и изучение стереоспецифичности их действия при полимеризации | 42 |
| III. Кинетические закономерности полимеризации диенов под влиянием металлорганических 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 катализитической 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-

ТАБЛИЦА 1

Катализитические системы стереоспецифического действия для полимеризации диенов

| Катализитическая система* | Содержание звеньев, % | | | | Ссылки |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------|-------|-------|----------|
| | цис- | транс- | 1,2- | 3,4- | |
| Бутадиен | | | | | |
| $TiI_4 + AlR_3$ ($Al/Ti = 4 \div 8$) | 95 | 2 | 3 | — | [1—4] |
| $TiCl_2Cl_2 + AlR_3$ ($Al/Ti = 4 \div 8$) | 90 | — | — | — | [5] |
| $TiCl_4 + AlR_3$ | 57—71 | 27—41 | 2 | — | [6, 7] |
| $CoCl_2 \cdot H_2O + R_2AlCl$ ($Co : Al : H_2O = 1 : 150 : 10$) | 92 | 5 | 3 | — | [2, 8] |
| $Ni(нафт)_2 + R_2AlCl$ | 92 | 5 | 3 | — | [8] |
| $LnX_3 \cdot D + R_3Al$ ($Al/Ln = 20$) | 98 | 1,5 | 0,5 | — | [9, 10] |
| $Ln(OCOR)_3 + R_2AlCl + R_3Al$ ** | 97 | 2 | 1 | — | [9, 10] |
| $VCl_3(VCl_4, VOCl_3) + R_3Al$ | 0 | 97—99 | 1—3 | — | [12, 13] |
| $Rh(acac)_3 + R_2AlCl$ | — | 98 | — | — | [14, 15] |
| $V(acac)_3 + R_3Al$ | 9—11 | 3—12 | 78—86 | — | [16] |
| $Cr(acac)_3 + R_3Al$ | 1—2 | 1—10 | 88—99 | — | [17, 18] |
| $MoO_2(OR)_2 + R_3Al$ | — | — | 98 | — | [2] |
| $Ti(OR)_4 + R_3Al$ | — | — | 88—98 | — | [19, 20] |
| Изопрен | | | | | |
| $TiCl_4 + AlR_3$ ($Al/Ti = 1,2$) | 94—96 | 0 | 3—4 | 3 | [7, 21] |
| $CoX_2 + R_2AlCl + 10H_2O$ | до 70 | 15—22 | 1—3 | до 31 | [22, 23] |
| $LnX_3 \cdot D + R_3Al$ ($Al/Ln = 20$) | 94—98 | 0 | 2—6 | 0 | [10, 11] |
| $Ln(OCOR)_3 + R_2AlCl + R_3Al$ ** | 94—95 | 0 | 5 | 0 | [10, 11] |
| $VCl_3(VCl_4, VOCl_3) + R_3Al$ | 0 | 80—99 | 0 | 9 | [12, 13] |
| $Ti(OR)_3[Ti(OR)_4] + R_3Al$ | 0 | — | — | 94—99 | [19, 20] |

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

** $Ln(OCOR)_3 : R_2AlCl : R_3Al = 1 : 2 \div 3 : 20$.

меризации как бутадиена, так и изопрена. Кобальтовые и никелевые системы стереоспецифичны в случае бутадиена, но приводят к образованию полизопрена смешанной структуры. Система $TiCl_4-AlR_3$ является стереоспецифичным катализатором цис-полимеризации изопрена, а при полимеризации бутадиена образуется много транс-звеньев. Ванадиевые системы на основе $VCl_3(VOCl_3, VCl_4)$ 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 ряниих 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 катализитических 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 МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ ИХ ДЕЙСТВИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

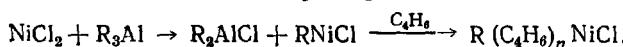
Синтезированные и использованные в процессах полимеризации диенов органические соединения переходных металлов с π -аллильной и σ -связью углерод — переходный металл приведены в табл. 2. Соединения общей формулы $\pi\text{-R}_n\dot{M}$, где R — аллил, кротил, пентенил, $M=\text{Ni}^{2+}$, Co^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , V^{3+} , Nb^{3+} , Rh^{3+} , получались из соответствующих алкенилмагнийгалогенидов 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 $0\div20^\circ$, тогда как соответствующие π -аллильные — при температуре ниже -20° [24].

ТАБЛИЦА 2
Синтезированные металлоганические соединения, использованные в качестве катализаторов полимеризации диенов

| Металлоганическое соединение | Метод и условия синтеза | Ссылки |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\pi\text{-R}_2\text{Ni}$ (R — аллил, кротил) | $\text{NiCl}_2 + \text{RMgCl}$; эфир; $-30\div-40^\circ$ | [24] |
| $\pi\text{-RNiX}$ (R — аллил, кротил, пентенил, циклогексадиенил; X = Cl, Br, I) | $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{RCI}$; бензол, $60\div65^\circ$ | [25] |
| $\pi\text{-RNiCl}$ ($R=R'$ (диен) _n) | $\text{NiCl}_2 + \text{AlR}_3 + \text{C}_4\text{H}_8(\text{C}_5\text{H}_9)$ (1 : 2 \div 5 : 10 \div 30); 0° | [26] |
| $\pi\text{-RNiOY}$ (R — аллил, кротил) | $\pi\text{-R}_2\text{Ni} + \text{HOY}$; толуол; -30° ; OY = $=\text{CCl}_3\text{COO}$, CF_3COO , o,o -динитрофенокси, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_2$ | [27] |
| $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ (R — аллил, пентенил, кротил) | $\text{CrCl}_3 + \text{RMgX}$; эфир; -20° | [28, 29] |
| $\pi\text{-R}_2\text{Cr}$ (R — аллил, пентенил) | $\text{CrCl}_2 + \text{RMgX}$; эфир; $0\div20^\circ$ | [29] |
| $\pi\text{-R}_2\text{CrOSi}[\text{SiO}_2]$ | $\pi\text{-R}_3\text{Cr} + \text{HOSi}[\text{SiO}_2]$ | [30] |
| $\pi\text{-RCr}(\text{OSi})_2[\text{SiO}_2]$ | $\pi\text{-R}_3\text{Cr} + \text{HOSi}[\text{SiO}_2]$ | [30] |
| $\pi\text{-RCr}(\text{OAl})_2[\text{Al}_2\text{O}_3]$ | $\pi\text{-R}_3\text{Cr} + \text{HOAl}[\text{Al}_2\text{O}_3]$ | [30] |
| $\pi\text{-R}_2\text{CrCl}$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiBr}$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiCl}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_n\text{TiCl}_{4-n}$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}$ | $\pi\text{-R}_2\text{Cr} + \text{HCl}$; толуол; -30° $\text{TiCl}_4 + \text{RMgCl}$; эфир + гептан; -25° $\text{TiR}_4 + \text{I}_2$; толуол + бензол; -20° $\text{TiR}_4 + \text{Br}_2$; толуол + бензол; -20° $\text{TiR}_4 + \text{HCl}$; толуол; -16° $\text{TiR}_4 + \text{TiCl}_4$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti} + \text{LiC}_2\text{H}_5 \rightarrow$ $\rightarrow [(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiC}_2\text{H}_5] \rightarrow \text{TiR}_3$ | [31] [32, 33] [33] [33] [33] [34, 35] [36] |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{TiI}$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{TiCl}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{TiCl}_2$ | $\text{TiR}_3 + 0,5\text{I}_2$; толуол + бензол; -35° $\text{TiR}_3 + \text{HCl}$; толуол + бензол; -35° $\text{TiR}_3 + 2\text{HCl}$; толуол + бензол; $-20\div-35^\circ$ | [37] [37] [37] |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{TiI}_2$ $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_3\text{Ti}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ti}, (\text{C}_4\text{H}_7)_3\text{Ti}$ $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{Ti}$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_6)_n]_3\text{Ti}$ ($n=2\div10$) $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{V}$ $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_3\text{V}$ $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}(\text{W}, \text{Zr})$ $(\text{C}_5\text{H}_5)_n\text{Mo}(\text{W}, \text{Zr})\text{X}_{4-n}$ $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Nb}$ $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{NbCl}$ $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Rh}$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Nd}$ RLnCl_2 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$) | $\text{TiR}_3 + \text{I}_2$; толуол + бензол; -35° $\text{TiCl}_3 + \text{LiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; эфир; -50° $\text{TiCl}_3 + \text{RMgX}$; эфир; -30° $\text{TiCl}_3(\text{TiCl}_4) + \text{RMgX}$; эфир $\text{TiR}_3 + (2\div10)\text{C}_4\text{H}_6$; толуол; -20° $\text{VCl}_4 + \text{C}_5\text{H}_5\text{MgX}$; эфир; -30° $\text{VCl}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li}$; эфир + гептан $\text{MCl}_4 + \text{C}_3\text{H}_5\text{MgX}$ $\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 + \text{HX}$ $\text{NbCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_5\text{MgX}$; эфир $\text{NbR}_3 + \text{HCl}$ $\text{RhCl}_3 + \text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ $\text{NdCl}_3 + \text{LiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; эфир; -25° $\text{Ln} + \text{RCI}$; ТГФ; $20\div40^\circ$ | [37] [37] [38] [39] [40] [41] [42] [43, 45] [46] [47] [47] [47] [48] [49, 50] |

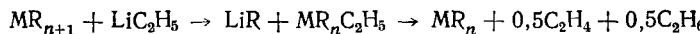
π -Алкенилникельгалогениды большей частью получались по методу Фишера из карбонила никеля и соответствующего алкенилгалогенида.

Для получения π -олигодиенилникельхлорида был применен новый метод синтеза, основанный на взаимодействии хлорида никеля и AlR_3 в присутствии небольших количеств диена (молярное отношение $\text{Ni} : \text{Al} : \text{диен} = 1 : 3\div5 : 10\div30$ [26]), например:



По окончании реакции углеводородный раствор промывали водным раствором кислоты для полного удаления алюминийорганических соединений. π -Алкинилникельхлорид оставался полностью в углеводородном растворе; выход составлял $\sim 90\%$ от теоретического. Синтезированный олигодиенилникельхлорид характеризуется значительно большей стабильностью, чем $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$ и $\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}$. π -Аллильные соединения $\pi\text{-RNiOY}$ получались из $\pi\text{-R}_2\text{Ni}$ и соответствующих кислот (CCl_3COOH , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OSO}_2\text{H}$, *o*,*o*-динитрофенола) [27].

Трибензилтитан и *тристриметилсилилметилтитан* могут быть получены из TiCl_3 и соответствующих литийорганических соединений при температуре $-30 \div -40^\circ\text{C}$ 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:



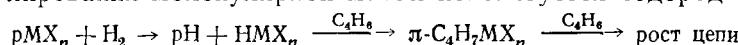
(R — бензил, триметилсилилметил, аллил). Реакция проводится в среде углеводородного растворителя, выход MR_n близок к количественному. Трибензилтитан в растворе ароматических и алифатических углеводородов достаточно стабилен при 20°C ; наличие даже небольших количеств электронодонора (ТГФ, эфир) приводит к резкому снижению стабильности. В углеводородных растворах трибензилтитан ассоциирован, концентрация парамагнитных частиц составляет всего 2–3% от общего содержания Ti^{3+} , в отличие от *трист- 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 $\text{Ti}(\text{II})$ и $\text{Ti}(\text{IV})$ [37]. Протекание этой реакции не позволяет получать TiR_3 из $\text{TiCl}_3 + \text{RMgCl}(\text{RLi})$ при температуре выше -20° [53]. Реакция диспропорционирования полностью подавляется в присутствии небольших количеств диена [51]. Показано, что бутадиен внедряется по связи Ti — бензил с образованием *трист-олигодиенилтитана*. Подобное соединение получено также по реакции TiCl_3 с олигодиениллитием в растворе толуола [52]. *трист- π -Олигодиенилтитан* 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 *трист-олигодиенильное производное неодима*, которое оказалось достаточно стабильным [48].

Таким образом, на примере Ti^{3+} и Nd^{3+} и др. установлено, что олигодиенильные 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 олигодиенильной цепи.

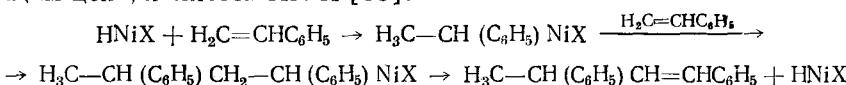
Аралкиллантанидхлориды получены реакцией окислительного присоединения аралкилгалогенидов к металлическому лантаниду (Nd, Pr, Ho, Gd) в среде ТГФ [49, 50]. Отличительной особенностью образующихся соединений является их способность металлизировать ТГФ.

Источником образования металлорганических 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.)

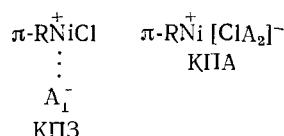
Эффективная система для полимеризации диенов образуется под влиянием субгалогенидов никеля и других металлов, полученных прогревом в вакууме [55]. В этом случае возникает очень небольшое количество парамагнитных частиц NiCl_2 , включенных в массу хлорида никеля. Эти частицы, особенно после погашения 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.

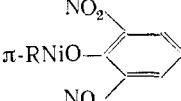
В табл. 3 приводятся экспериментальные данные, характеризующие стереоспецифичность действия различных металлорганических соединений при полимеризации бутадиена и изопрена. Полимеризация во всех случаях протекает путем присоединения мономера по связи углерод — переходный металл. Активный центр растущей 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 -аллилникельиодид. Необходимо отметить, что π -алкилникельгалогениды, 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 катализитических 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.

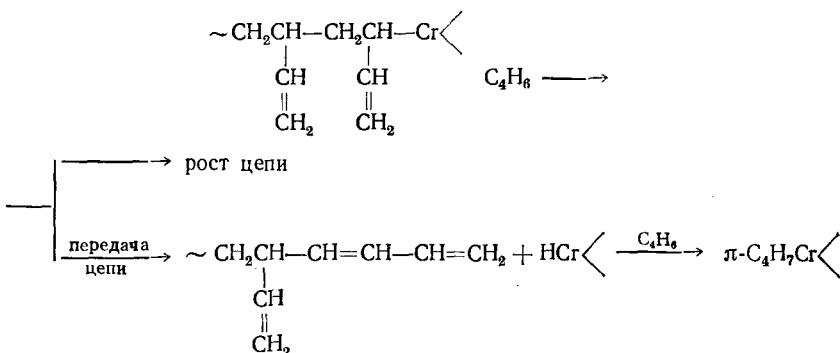
Стереоспецифичность действия металлорганических соединений
переходных металлов в процессах полимеризации бутадиена и изопрена

| Металлорганическое соединение | Содержание звеньев | | | | Ссылки |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------|--------|-------|-----------------|
| | цис- | транс- | 1,2- | 3,4- | |
| Бутадиен | | | | | |
| $\pi\text{-RNiX}$ ($X = \text{Br, I}$) | 0 92—95 | 95 3—6 | 5 2 | | [57—59] [27] |
| $\pi\text{-RNiOCOCl}_3$ | | | | | |
|  | 93,5 | 4,5 | 2 | | [27] |
| $\pi\text{-RNiO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ | | | | | |
| $\pi\text{-RNiSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ | 48 | 45,5 | 3,5 | | [27] |
| $\pi\text{-RNiX}\cdot\text{A}^*$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) | 90—97 | 2—5 | 1—3 | | [60, 61] |
| $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ ($R = \text{аллил, кротил, пентенил}$) | 0 | 20 | 80 | | [31] |
| $\pi\text{-R}_2\text{CrOC}_6\text{H}_9$ | 12 | 14 | 74 | | [62] |
| $\pi\text{-RCr}(\text{OC}_6\text{H}_9)_2$ | 6 | 19 | 75 | | [62] |
| $\pi\text{-R}_2\text{CrOSi}[\text{SiO}_2]$ (алюмосиликат) | 0 | 92—97 | 3—8 | | [30] |
| $\pi\text{-RCr(OAl)}_2[\text{Al}_2\text{O}_3]$ | 86 | 9 | 5 | | [62] |
| $\pi\text{-R}_2\text{CrOCOCl}_3$ | 93 | 4 | 3 | | [34] |
| $\pi\text{-R}_3\text{Cr} + \text{HCl}$ (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] |
| $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{MoOCOCl}_3$ | 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] |
| $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{WOOCOCl}_3$ | 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] |
| $\pi\text{-R}_2\text{CrOSi}[\text{SiO}_2]$ | 0 | 97 | 0 | 3 | [62] |
| $\pi\text{-R}_2\text{CrOC}_6\text{H}_9$ | 25 | 22 | 29 | 22 | [62] |
| $\pi\text{-R}_2\text{Cr(OAl)}_2[\text{Al}_2\text{O}_3]$ | 95 | 0 | 0 | 5 | [62] |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$ | 0 | 75 | 7 | 18 | [67] |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiCl}$ | 49 | 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] |

* А — акцептор: хлоранил, хлораль, CCl_3COOH , CCl_3COCl , $\text{M}(\text{OCOCl}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Zn, Ni, Mg}$), TiCl_4 , AlCl_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*-пиперилена). 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, металлорганические соединения Cr(II) и Cr(III) , химически связанные с поверхностью SiO_2 или алюмосиликата, являются весьма стабильными соединениями, ведущими процесс полимеризации по механизму «живых» цепей даже при температуре $\sim 70^\circ$. 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 пиперилена. Идентичность микроструктуры полимеров и совпадение значений констант сополимеризации бутадиена с изопреном позволили сделать вывод о том, что ранее известный хромокисный катализатор (CrO_4 на носителе) действует через аналогичные стадии металлорганических соединений хрома [30].

π -Алкенильные соединения хрома, химически связанные с Al_2O_3 , 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 $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ 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 полизопрене может быть обусловлено попаданием в систему очень небольшого количества кислородсодержащих примесей. Было установлено, что добавление к $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$ 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 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}$

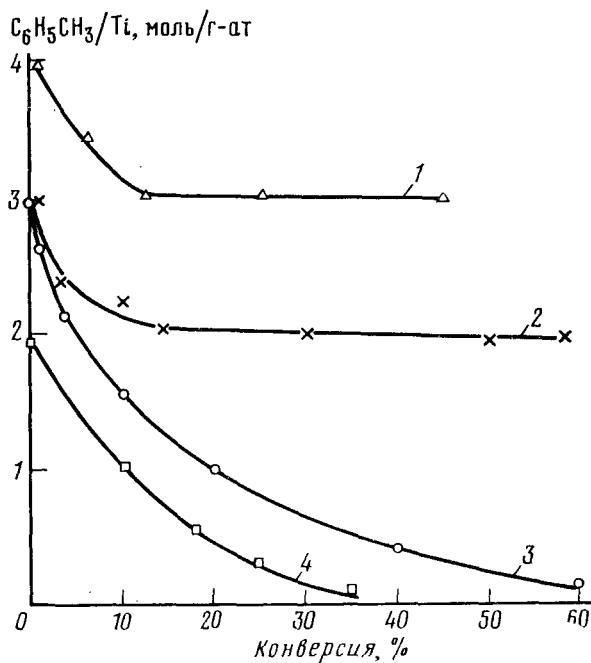
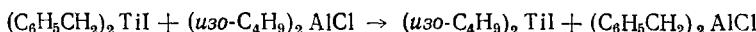


Рис. 1. Расход бензильных групп при полимеризации бутадиена ($[C_6H_6] = 5$ моль/л) под влиянием бензильных производных $Ti(IV)$ и $Ti(III)$ [33, 37, 40]: 1 — $(C_6H_5CH_2)_4Ti$, $[Ti] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50°, о-ксилол; 2 — $(C_6H_5CH_2)_3TiI$, $[Ti] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 25°, о-ксилол; 3 — $(C_6H_5CH_2)_2TiI$, $[Ti] = 10 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50°, толуол; 4 — $(C_6H_5CH_2)_2TiI$, $[Ti] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 25°, толуол

и $(C_6H_5CH_2)_3TiI$ 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 $(C_6H_5CH_2)_2TiI$ является высокоеффективным 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_2TiI алюминийорганических соединений (R_3Al , R_2AlCl ; $Al/Ti = 1$ моль/моль). На примере системы $(C_6H_5CH_2)_2TiI + R_2AlCl$ 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 дibenзилтитиодида 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_2TiI .

трист-п-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].

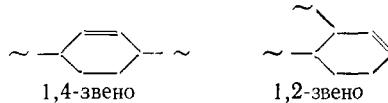
Тетрааллильные производные молибдена и вольфрама сами по себе не вызывают полимеризацию диенов; катализаторы полимеризации на их основе образуются после замещения одной аллильной группы атомами галогена или другими анионами [43, 45, 46]. В возникающем активном центре две аллильные группы связаны с атомом Mo(W) π -аллильной связью и не участвуют в полимеризации; одна аллильная группа связана с металлом σ -связью, по которой и протекает полимеризация. Указанные металлорганические 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 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{TiI} + \text{R}_2\text{AlCl}_3$, лимитирующей является реакция присоединения первой молекулы диена по связи Nd—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 $\sim -\text{C}_6\text{H}_4-\text{M}$ и $\sim -\text{C}_6\text{H}_3-\text{M}$. Из-за стерических затруднений в цепи не могут возникать блоки 1,2-звеньев. Под влиянием комплексов π -аллилнильгалогенидов 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 МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ 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

ТАБЛИЦА 4

Кинетические закономерности полимеризации диенов под влиянием металлорганических соединений переходных металлов

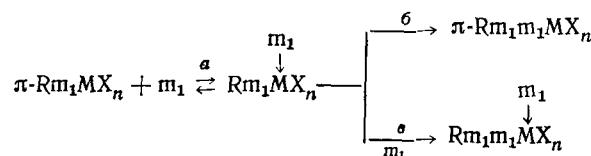
| Каталитическая система | Растворитель | Порядок реакции | | $E_a^{\text{эфф}}$, ккал/моль | Ссылки |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|--------|
| | | по мономеру | по катализатору | | |
| Бутадиен | | | | | |
| $(\pi\text{-RNI})_2$ | бензол | 1 | 0,5 | 15,5 | [57] |
| $\pi\text{-RNI I}; [\text{Ni}] = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ | 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] |
| $(\pi\text{-C}_8\text{H}_5\text{NiCl})_2 \cdot \text{TiCl}_4$ | 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] |
| $\text{R}_4\text{Mo} + \text{C}_8\text{H}_5\text{I}$ | толуол | 0 | 1 | 12 | [46] |
| $\text{R}_4\text{Mo} + \text{CCl}_3\text{COOH}$ | толуол | 1 | 1 | 13 | [47] |
| Изопрен | | | | | |
| $\pi\text{-RNI}$ | 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 $\pi\text{-RNI-хлоранил}$, $\pi\text{-RNI-}(\text{OCOCCl}_3)_2$ и трибензилтитаниодид (6—8 ккал/моль). В большинстве случаев скорость полимеризации диенов пропорциональна концентрации металлорганического соединения в первой степени. При полимеризации под влиянием бис- π -аллилниельиодида порядок скорости при обычно применяемых концентрациях катализатора ($[\text{Ni}] > 10^{-3}$ моль/л) равен 0,5—0,6. Отсюда следует, что олигодиенильнельиодиды, так же как и исходный π -аллилниельиодид, находятся в димерной форме, а процесс полимеризации протекает на мономерной форме $\pi\text{-RNI}$. Равный 0,6 порядок реакции полимеризации изопрена свидетельствует о несколько большей склонности олигоизопренильнельиодида к диссоциации. В области очень низких концентраций $\pi\text{-RNI}$ ($10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л) наблюдается первый порядок реакции по катализатору при полимеризации бутадиена [76]. Это позволяет предположить, что при таких концентрациях преобладающей является мономерная форма $\pi\text{-RNI}$.

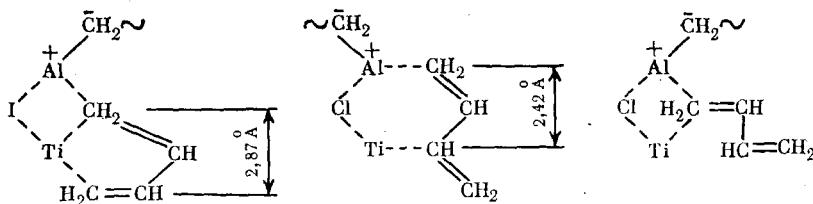
Порядок реакций по мономеру меняется от 1 до 2, что отражает влияние стадии координации мономера с активным центром. Схема вхождения мономера в полимерную цепь предусматривает равновесную стадию координации мономера с активным центром и стадию вхождения его в цепь поmono- или бимолекулярному механизму:



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—С, 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.

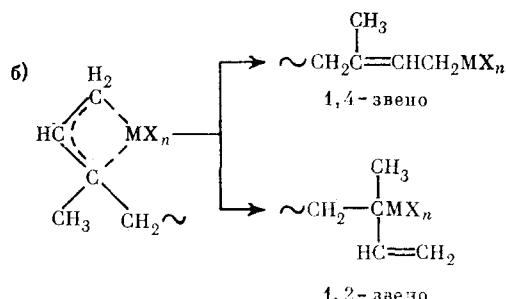
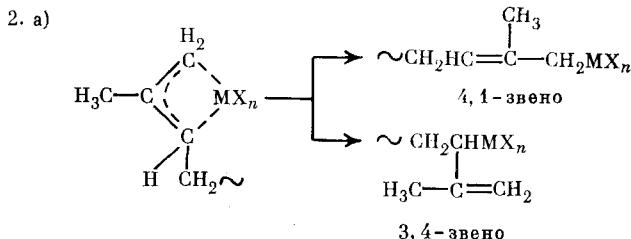
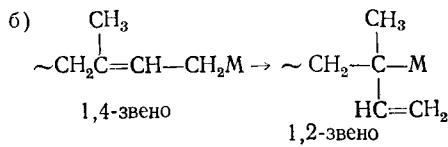
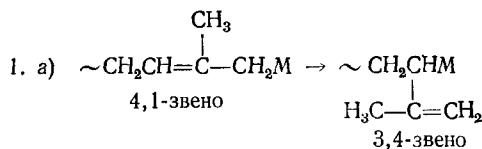


В циглеровском катализе стереорегулирование осуществляется комплексным катализатором, имеющим два центра координации. Представления о необходимости присутствия в комплексе второго, непереходного, металла (алюминия и др.) оказались несостоятельными после того, как была установлена возможность стереоспецифического 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 концевого 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-

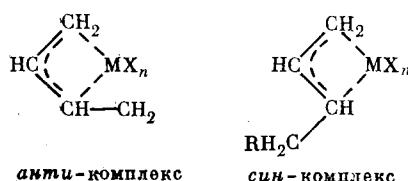
формацию активного центра, например:



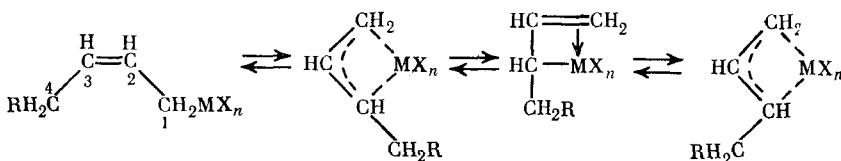
Формирование 1,2- и 3,4-звеньев генетически связано с определенной конфигурацией концевого σ - или π -аллильного активного центра. Поэтому одновременное наличие в полизопрене и 1,2-, и 3,4-звеньев указывает на неоднородность построения цепи по признаку «голова—хвост» (структуры 1,4—1,4; 1,4—4,1; 4,1—1,4).

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

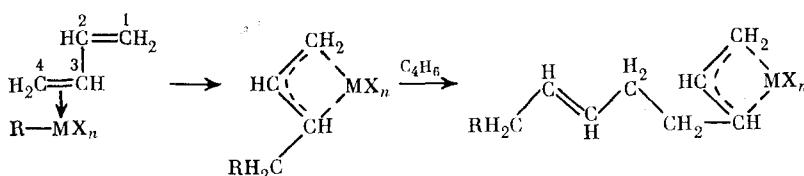
либденорганические соединения $\pi\text{-R}_2\text{MoX}$, в которых в росте цепи участвует только аллильная группа, связанная с молибденом σ -связью. К подобному же типу соединений относятся металлорганические соединения щелочных и щелочноземельных металлов и, по-видимому, большинство лантанидорганических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



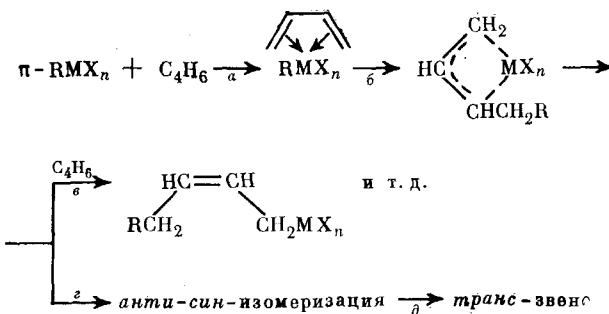
анти-Комплекс можно рассматривать как заготовку для *цис*-звена, *син*-комплекс — для *транс*-звена. Впервые Толман установил, что при присоединении бутадиена к HNi^+L_4 (L — фосфатный лиганд) сначала образуется анти-комплекс, который в дальнейшем изомеризуется в *син*-комплекс [87]. анти-син-Изомеризацию 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 транс-координационной 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 цисоидной 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 a — d). Направление g 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» концевого звена, должно наблюдаться увеличение количества транс-звеньев за счет цис-звеньев. Это было экспериментально подтверждено для случая применения индивидуальных металлорганических соединений никеля и циглеровских систем с участием соединений титана и кобальта [88] (рис. 2).

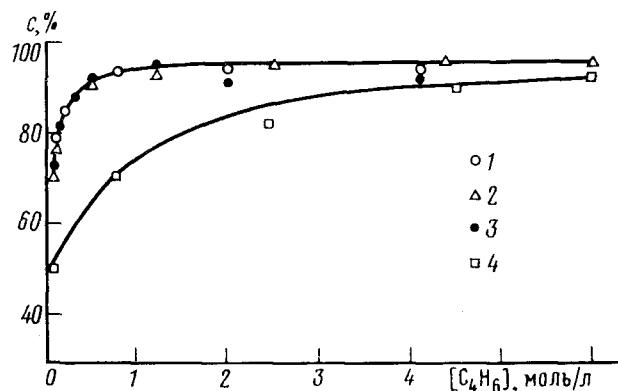
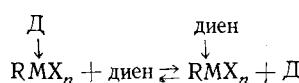


Рис. 2. Влияние концентрации мономера на микроструктуру полибутадиена [88] (*c* — содержание цис-звеньев): 1 — π -C₅H₉NiCl—Ni(OCOC₂Cl)₂; 2 — π -C₅H₉NiOCOCF₃; 3 — CoCl₂—R₂AlCl; 4 — TiI₂Cl₂—R₃Al; 20° (1, 3, 4), 40° (2); растворитель — толуол (1, 3, 4); гептан (2)

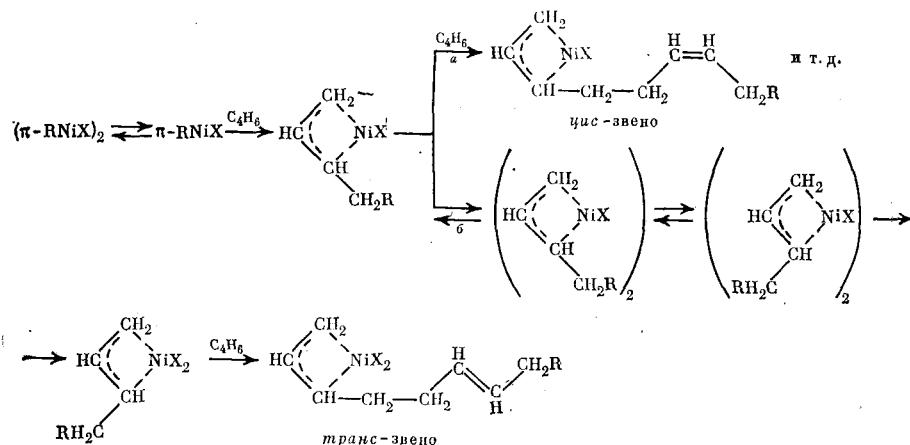
Приведенные на рис. 2 результаты исследований показывают, что во всех указанных случаях при низких концентрациях мономера (до 0,4 моль/л) наблюдается значительное уменьшение содержания цис-звеньев и соответствующее увеличение содержания транс-звеньев. Любые факторы, благоприятствующие «застреванию» концевого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

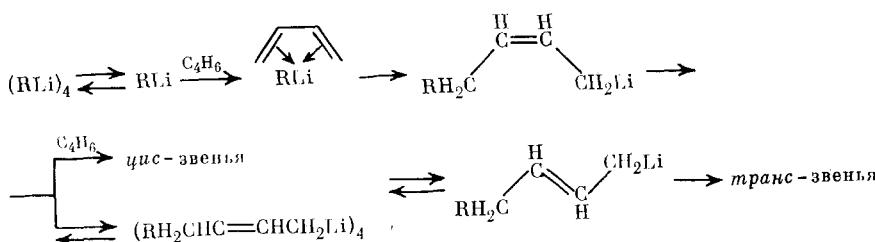
Большой интерес представляет рассмотрение вопроса о механизме стереорегулирования для случаев, когда металлорганический активный центр находится в ассоциированном состоянии, а основным истинным активным центром в стадии роста цепи является мономерная форма. Это относится, например, к транс-регулирующим 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 π - $RNiX$ 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 -кротилникельхлорида образуется только *транс*- β -бутилен при полном отсутствии *цис*-бутилена [90]. Это свидетельствует о том, что равновесная концентрация *син*-формы в π -кротилникельгалогенидах 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 полизопрене и полибутадиене. Можно ожидать, что при предельно малых концентрациях литийорганических соединений будут формироваться только *цис*-звенья. Более высокое содержание *цис*-звеньев в полизопрене 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 $C-Li$ 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-цис | 1,4- транс | 1,2- | 3,4- | | | 1,4-цис | 1,4- транс | 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 полизопрена 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.

**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 | | | | | | |
| 1a | $\pi\text{-RCr}(\text{OAi})_2 \text{Al}_2\text{O}_3$ | 95 | 0 | 0 | 5 | |
| 1b | $\text{R}_2\text{Cr}-\text{O}-\text{Si}(\text{SiO}_2)$ | 0 | 95 | 0 | 5 | 10^3 |
| Бутадиен | | | | | | |
| 2a | $\pi\text{-RNiCl}\cdot\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$ | 97 | 0 | 3 | | |
| 2b | $(\pi\text{-RNI})_2$ | 0 | 95 | 5 | | $7,8\cdot10^2$ |
| 3a | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$ | 95 | 2 | 3 | | |
| 3b | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$ | 20 | 20 | 60 | | $7,4\cdot10^3$ |

Положительная роль электроноакцепторных компонентов, образующих комплексы с металлорганическим 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 RLi в сольватирующих средах или под влиянием $RK(RNa)$ всегда связано с повышением полярности связи $C-M$. 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)

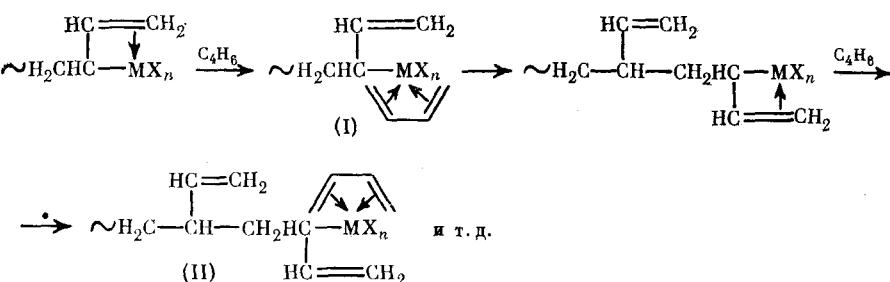
| Каталитическая система | Содержание звеньев в бутадиеновой части цепи, % | | | r_1 | r_2 | Ссылки |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------|------|-------|-------|--------|
| | цис- | транс- | 1,2- | | | |
| RLi^* | 0 | 9 | 91 | 0,2 | 8,0 | [97] |
| RLi^{**} | 43 | 50 | 7 | 10 | 0,035 | [98] |
| $(C_3H_5)_3MoOCOCCl_3$ | 8 | 2 | 90 | 30,5 | 0,02 | [99] |
| $(C_3H_5)_4W + C_3H_5Cl$ | 0 | 9 | 91 | 10,1 | 0,12 | [99] |
| $(C_3H_5)_4Zr$ | 61 | 4 | 35 | 34 | 0,02 | [99] |
| $(C_6H_5CH_2)_4Ti$ | 15 | 25 | 60 | 27,5 | 0,02 | [99] |
| $\pi-RNiCl \cdot$ хлоранил | 96 | 2 | 2 | 4,6 | 0,13 | [100] |
| $\pi-RNiCl \cdot CCl_3C \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{array}$ | 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 $C-M$. Как это отмечалось выше, преимущественное образование 1,2-(3,4)-звеньев характерно для металлорганических соединений типа MR_n ($M=Ti^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Cr^{2+}$), 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 -металлорганических соединений. Стабильность σ -связи $C-M$ повышается в случае полимеризации диенов за счет эффекта сопряжения ее с двойной связью.

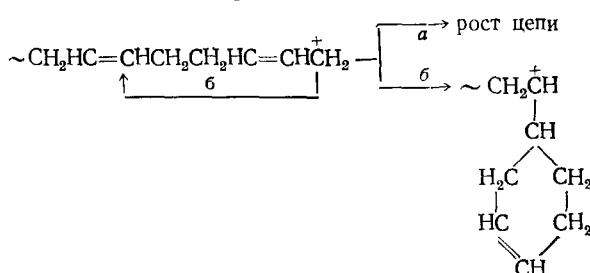
Хотя механизм формирования 1,2-звеньев в координационных системах экспериментально пока не изучен, можно высказать соображения о наиболее вероятном пути формирования синдиотактических структур под влиянием металлорганических соединений Mo, W, Co и некоторых других металлов [101].



Комплексы (I) и (II), образующиеся попеременно в ходе роста цепи, стерически различаются по расположению 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

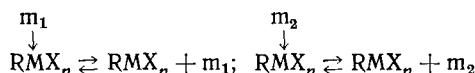
По относительной реакционной способности в катионных и в анионных системах диены располагаются в антибатной зависимости: хлоропрен, бутадиен, изопрен, *транс*-пиперилен, циклогексадиен, 2,3-диметилбутадиен. В этом ряду наблюдается рост реакционной способности при катионной природе активных центров и 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 -бутиленом [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 металлогорганических соединений щелочных металлов, значения r_1 и r_2 , отражающие реакционноспособность мономеров, соответствуют приведенному выше ряду.

Наиболее важной, характерной особенностью сополимеризации в координационных системах, особенно под влиянием металлорганических 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» концевого 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 металлорганических соединений никеля и лития. Как видно из приведенных данных значения r_1 и r_2 сильно зависят от природы металлорганического активного центра. Эталоном 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 изопреноем или циклогексадиеном под влиянием $\pi-RNiI$, 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) в процессе координационной сополимеризации

| m_1 | Катализитическая 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] |
| | $\pi\text{-}RNiCl + TiCl_4$ | толуол | 6,20 | 1,15 | [104, 107, 108] |
| | $(\pi\text{-}RNiI)_2$ | толуол | 0,30 | 2,35 | [66, 109] |
| | $\pi\text{-}R_2CrOSi SiO_2$ | толуол | 1,06 | 0,80 | [62, 110] |
| | хромокисный катализатор | толуол | 1,04 | 0,76 | [62, 110, 111] |
| | RLi | гексан | 3,38 | 0,47 | [105] |
| Циклогексадиен | $(\pi\text{-}RNiI)_2$ | толуол | 0,80 | 1,10 | [112] |
| | $\pi\text{-}RNiCl \cdot Ni(OCOCl)_3$ | толуол | 0,47 | 0,93 | [113] |
| | $\pi\text{-}RNiCl \cdot A^*$ | толуол | 0,23—0,50 | 0,6—1,0 | [113] |
| транс-Пиперилен | $(\pi\text{-}RNiI)_2$ | 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-Диметилбутадиен | $TiI_4 + R_3Al$ | толуол | 6,30 | 0,15 | [104, 107] |
| | $TiCl_4 + R_3Al$ | толуол | 2,16 | 0,33 | [114] |
| | $\pi\text{-}RNiCl \cdot$ хлоранил | толуол | 2,80 | 0,18 | [115] |
| | $CoCl_2 + R_2AlCl$ | толуол | 2,70 | 1,13 | [114] |
| Стирол | $\pi\text{-}RNiCl \cdot A^*$ | толуол | 4,60 | 0,13 | [100] |
| | RLi | бензол | 10,00 | 0,035 | [116] |
| | $RCaI$ | бензол | 10,00 | 0,04 | [117] |
| m_1 — Изопрен | | | | | |
| Циклогексадиен | $(\pi\text{-}RNiI)_2$ | 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] |
| Пиперилен | RLi | гексан | 17±5 | 0,06 | [120] |
| | $Ti(OR)_4 + (C_2H_5)_3Al$ | бензол | 0,30 | 0,50 | [121, 122] |
| 2,3-Диметилбутадиен | 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, *цикло*-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 *цикло*-бутадиенового звена в *транс*-звено и внедрением в цепь второго мономера. В табл. 9 приводятся данные по сополимеризации бутадиена с другими мономерами под влиянием *цикло*-регулирующих систем $TiI_4 - R_3Al$ и $\pi\text{-}RNiCl \cdot A$. Наряду с повышением содержания *транс*-бутадиеновых звеньев наблюдается изменение микроструктуры входящих в цепь изопреновых и 2,3-диметилбутадиеновых звеньев в сторону увеличения содержания *цикло*-звеньев. Во всех рассмотренных случаях электронодонорные добавки (эфиры, 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

ТАБЛИЦА 9

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

| Каталитическая система | m_2 | [m_2], мол. доля * | Содержание звеньев в бу- тадиеновой части цепи, % | | | r_1 ; r_2 | Ссылки |
|-------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------|---------------|------------------------------------------------|--------------------|
| | | | ци- m_1 | m_1 — ци- m_2 | 1,2- m_1 | | |
| $TiI_4 + R_3Al$ | 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-диметилбута- диен | 0,35 | 76 | 19 | 5 | $r_1 = 6,3 \pm 0,2$; $r_2 = 0,15 \pm 0,06$ | [104, 107, 108] |
| $\pi\text{-}C_4H_7NiCl + TiCl_4$ | 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 | | |
| $\pi\text{-}C_4H_7NiCl + \text{хлоранил}$ | 2,3-диметилбута- диен | 0 | 96,5 | 1,5 | 2 | $r_1 = 2,8 \pm 0,3$; $r_2 = 0,18 \pm 0,05$ | [115] |
| | | 0,1487 | 7 | 6 | 9 | | |
| | | 0,2878 | 13 | 9 | 9 | | |
| | | 0,5164 | 20 | 16 | 16 | | |
| | | 0,7240,5 | 37,5 | 21 | 21 | | |

* Содержание m_2 в сополимере.

под влиянием добавок электронодонорных соединений. При сополимеризации бутадиена (m_1) с циклогексадиеном (m_2) под действием комплексов $\pi\text{-}R NiX \cdot A$ $r_2 > r_1$ и в сополимере полностью сохраняется *цис*-конфигурация бутадиеновых звеньев [113]. При сополимеризации бутадиена с изопреном и бутадиена с пипериленом под влиянием *транс*-регулирующих систем ($\pi\text{-}R NiI$, $\pi\text{-}R_2CrOSi|SiO_2$) 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 -составление, 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, полученному 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_1) и микроструктура сополимеров (m_1 — бутадиен)

| Каталитическая Система | m_2 | [m_2], мол. доля * | Содержание звеньев в бутадиеновой части, % | | | $r_1; r_2$ | Ссылки |
|----------------------------------------------|-----------------|------------------------|--------------------------------------------|-------------|------|-------------------------------------------|-----------|
| | | | цик- с | транс- с | 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.

ТАБЛИЦА 11

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.

Выдвинуты экспериментально обоснованные представления о механизме стереорегулирования, предусматривающие, что структура звеньев полимерной цепи определяется структурой концевого 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., Долгоплоск 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. Долгоплоск 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. Монахов Ю. Б., Рафиков 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., Vernović B. J. Polym. Sci., 1966, B, v. 4, p. 965.
15. Vernović 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., Bogdanović 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., Мицсеров 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. соед., 1969, т. 11A, с. 1645.
28. Kurras E., Klinsch 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., Шмонина 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. соед., 1969, т. 11A, с. 1840.
32. Giannini U., Zucchin U., Albizati 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., Мицсеров 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.: ИНХС 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. соед., 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., Tinyaкова 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., Ващевич 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., Кормер 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 дисенов под влиянием π-аллильных комплексов. М.: Наука, 1968.
62. Шмонина В. Л., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. *Europ. 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 Зүй 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. Пакуров 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., Ребкина 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. Смирин 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., Iraiko 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. Шмонина В. Л., Стефановская Н. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1973, т. 209, с. 369.
111. Шмонина В. Л., Куперман Ф. Е., Сахарова Е. В., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Высокомолек. соед., 1967, т. 9А, с. 1602.
112. Нго Зуй 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 Зуй 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. Смирнегина Н. А., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1967, т. 174, с. 587.
118. Варданян Л. М., Нго Зуй 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. Buijadoix 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