

УДК 541.64 : 547.315.2 : 547.35.74

## ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Азизов А. Г.

Обобщены результаты исследований активирующего влияния лигандов на каталитические свойства никельсодержащих систем в реакциях олигомеризации, соолигомеризации и полимеризации. Проанализированы электронные и стерические аспекты этого явления с позиций  $S_E C_i$ -механизма. Рассмотрена возможность гомолитической и гетеролитической активации связи Ni—C в каталитических центрах под действием электроноакцепторных и электронодонорных лигандов соответственно. Показано, что молекулярная масса продуктов олигомеризации и полимеризации определяется стерическими эффектами лигандов, и что стабильность каталитических центров зависит прежде всего от частоты переходов действующий центр  $\rightleftharpoons$   $\rightleftharpoons$  потенциальный центр.

Библиография — 79 ссылок.

### Оглавление

I. Введение	2098
II. Влияние лигандов на молекулярную массу олигостирола и характер ограничения цепи в процессе олигомеризации стирола	2100
III. Селективность процессов соолигомеризации стирола с этиленом и пропиленом	2100
IV. Общие кинетические закономерности реакций олигомеризации и соолигомеризации стирола	2103
V. Зависимость формы кинетических уравнений олигомеризации и соолигомеризации стирола от природы лигандов	2104
VI. Кинетические параметры элементарных стадий процессов олигомеризации и соолигомеризации стирола	2107
VII. Кинетические параметры элементарных стадий полимеризации бутадиена	2107
VIII. $S_E C_i$ -Механизмы каталитического действия никельсодержащих систем. Роль электронных и стерических свойств лигандов	2109

### I. ВВЕДЕНИЕ

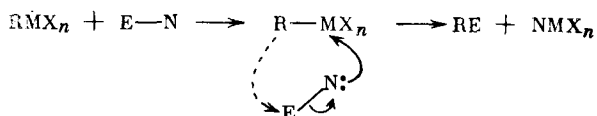
Никельсодержащие каталитические системы характеризуются тем, что в их присутствии возможно получение широкого спектра олигомеров и полимеров ненасыщенных углеводородов. Состав, структура и молекулярная масса этих продуктов зависят от природы мономеров, лигандного окружения никеля в каталитических центрах, состава катализатора, а также условий протекания процессов [1–6]. В настоящее время общепризнано, что активные центры никельсодержащих катализаторов линейной димеризации, олигомеризации и полимеризации в большинстве случаев представляют собой металлорганические и гидридные производные никеля [1–7]. Однако эти соединения сами по себе проявляют лишь незначительную активность. Их каталитическое действие значительно усиливается в присутствии электроноакцепторных добавок, способных повышать эффективный положительный заряд на атоме никеля за счет образования комплексов с переносом заряда или аниона [1]. Влияние электронодонорных добавок в разных реакциях проявляется по-разному: в процессах полимеризации диенов они уменьшают активность и стереоизбирательность действия катализатора, а в реакциях димеризации и содимеризации олефинов повышают его активность и стабильность [4–8].

В литературе до сих пор нет единого подхода к объяснению механизмов активирующего влияния лигандов на каталитические свойства

никельсодержащих систем в различных реакциях. Это, по-видимому, связано с тем, что хотя работы отдельных групп исследователей и охватывают обширный круг каталитических свойств, но каждая такая работа в отдельности посвящена изучению поведения никельсодержащих систем лишь в тех или других конкретных реакциях. Не до конца выясненными остаются механизмы образования и гибели активных центров, роль электронных и стерических факторов в активации никельсодержащих систем, в формировании структур и молекулярных масс продуктов олигомеризации и полимеризации. Выяснение этих фундаментальных вопросов требует проведения сопоставительного анализа активирующего влияния лигандов на каталитические свойства одних и тех же систем в различных реакциях, и, наоборот, различных систем в одной стандартной реакции.

Ценную информацию о роли электронных и стерических эффектов лигандов можно получить путем систематического изучения их влияния на кинетические параметры элементарных стадий реакций при переходе от димеризации и содимеризации к олигомеризации и полимеризации ненасыщенных углеводородов. Очевидно, что модельные реакции при этом должны быть максимально селективными и легко контролируемыми. Удобными объектами исследования представляются высокоселективные реакции олигомеризации и соолигомеризации с  $\alpha$ -олефинами стирола и его производных, занимающих промежуточное положение между олефинами и диенами [1, 5] по своим полимерообразующим способностям.

В настоящем обзоре экспериментальные данные анализируются на основе представлений об электрофильных механизмах превращений металлорганических соединений, идущих через нуклеофильную координацию субстрата на атоме металла с последующей электрофильной атакой по отрицательно заряженному атому  $\alpha$ -углерода в многоцентровом циклическом переходном состоянии. Близкий механизм, названный  $S_E Ci$ -механизмом, предложен ранее [9] для реакций замещения и присоединения, протекающих при взаимодействии металлорганических соединений непереходных металлов с электрофильными реагентами  $E-N$ , которые обладают электрофильной (E) и нуклеофильной (N) частями



Аналогичный механизм может быть использован и при обсуждении реакций присоединения ненасыщенных углеводородов к металлорганическим и гидридным производным никеля. Эти реакции являются ключевыми стадиями процессов олигомеризации и полимеризации. Действительно, в настоящее время принято считать, что присоединение ненасыщенных углеводородов к гидридным и металлорганическим центрам протекает в две стадии: 1) образование промежуточного  $\pi$ -комплекса с переходным металлом и 2) последующее внедрение координированной молекулы олефина, происходящее через полярное циклическое переходное состояние.

В соответствии с моделью Дьюара—Чатта—Дункансона, связывание олефинов с металлом в  $\pi$ -комплексах осуществляется за счет прямого донорно-акцепторного и обратного дативного взаимодействий [10, 11]. Для дативного взаимодействия уменьшается по мере повышения степени окисления комплексообразующего металла и минимальна при высоких степенях окисления металла [12]. Это означает, что процесс  $\pi$ -комплексобразования на активных центрах, содержащих  $Ni(II)$ , представляет собой нуклеофильную реакцию в том смысле, в котором он рассматривается в [13, 14]. С другой стороны, в координированном состоянии молекула олефина приобретает способность к электрофиль-

ной атаке [15], поскольку частичный заряд, появляющийся на ней за счет донорно-акцепторного взаимодействия, не полностью компенсируется дативным взаимодействием. При этом в многоцентровом переходном состоянии  $d$ -орбитали металла и  $sp^3$ -орбитали  $\alpha$ -атома углерода (или  $s$ -орбитали водорода) взаимодействуют со связывающими орбиталями олефина [16–18]. В результате реакция присоединения оказывается термически разрешенной по симметрии или, в соответствии с терминологией Пирсона, частично запрещенной [19].

Формальная аналогия с  $S_ECi$ -механизмом проявляется в том, что нуклеофильная атака атома переходного металла молекулой субстрата опережает ее электрофильное внедрение по поляризованной связи  $R^{\delta-} - M^{\delta+}$  через промежуточное циклическое переходное состояние. Следовательно, можно полагать, что закономерности реакций присоединения олефина (диена) к металлоорганическим и гидридным производным никеля по своему характеру существенно не должны отличаться от закономерностей реакций, идущих по  $S_ECi$ -механизму. В этом случае противоположное влияние лигандов на каталитические свойства никельсодержащих систем в реакциях димеризации, с одной стороны, и олигомеризации (полимеризации) с другой, может быть объяснено разной природой лимитирующих стадий этих процессов. Анализ экспериментальных результатов подтверждает это предположение.

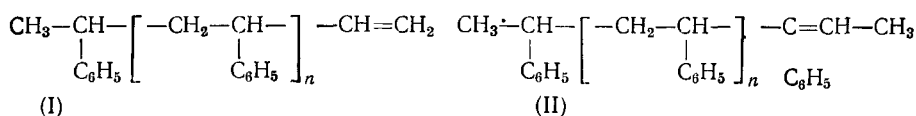
## II. ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ОЛИГОСТИРОЛА И ХАРАКТЕР ОГРАНИЧЕНИЯ ЦЕПИ В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

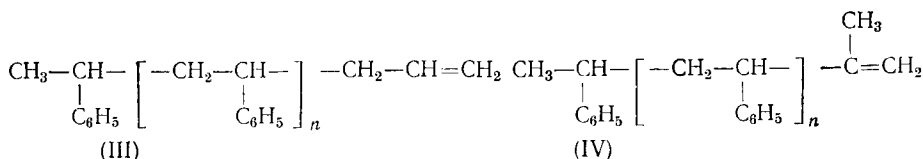
Как было показано [20–23], степень полимеризации стирола в присутствии  $\pi$ -алкенилникельгалогенидов зависит от природы галогенид-иона. Так,  $\pi$ -кrotилникельйодид вызывает образование димера стирола — 1,3-дифенилбутена-1, в то время как бромидные и хлоридные комплексы приводят к получению олигостиролов со средней степенью полимеризации соответственно 5–6 и 8–12. Еще большее удлинение цепи, до 200–500 звеньев, достигается при введении в систему таких акцепторов электронов, как  $MnCl_2$  и  $Ni(OCOCCl_3)_2$  [22].

Молекулярная масса продуктов олигомеризации стирола в присутствии систем типа Циглера–Натта также зависит от катализатора [24]. Двухкомпонентная система, содержащая  $N,N$ -диэтилдитиокарбамат или  $O,O$ -диалкил или (арил)дитиофосфат никеля и диэтилалюминийхлорид, направляет процесс в сторону образования димера, а дополнительное введение фосфорсодержащего лиганда (фосфина, фосфита) приводит к получению олигомеров со средней степенью полимеризации 4–9. Такое отличие между двух- и трехкомпонентными системами обусловлено изменением характера ограничения цепи при наличии в координационной сфере никеля фосфорсодержащего лиганда: вместо спонтанной передачи ( $\beta$ -элиминирования) осуществляется передача цепи на мономер, что приводит к повышению средней степени полимеризации. Сравнение полученных в [25] результатов с данными работ [20, 22] показывает, что к увеличению молекулярных масс продуктов олигомеризации стирола может привести введение как акцепторных, так и донорных лигандов.

## III. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ЭТИЛЕНОМ И ПРОПИЛЕНОМ

При соолигомеризации стирола с  $\alpha$ -олефинами присоединение последних идет в направлениях «голова к хвосту» и «хвост к хвосту». Структура продуктов реакции с участием этилена соответствуют формулам (I) и (II), а с участием пропилена — формулам (III) и (IV):





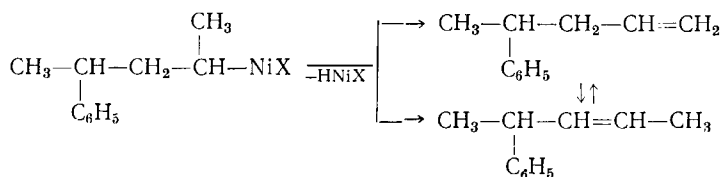
Продукты (I)–(III) образуются в результате присоединения «голова к хвосту», а (IV) является продуктом присоединения «хвост к хвосту». В предельном случае, когда  $n=0$ , продуктом сополимеризации стирола с этиленом является 3-фенилбутен-1, а с пропиленом – 4-фенилпентен-2, 4-фенилпентен-1 и 2-метил-3-фенилбутен-1 (2-М-3-ФБ-1) [25, 26].

В отличие от содимеризации других пар низших олефинов (например, этилена и пропилена [4, 5, 7]), при содимеризации стирола с этиленом [19] вплоть до значительных степеней превращения образуется лишь один продукт – 3-фенилбутен-1. При очень высоких конверсиях происходит изомеризация 3-фенилбутена-1 в 2-фенилбутен-1. Поэтому кривая накопления 3-фенилбутена-1 во времени носит экстремальный характер, причем максимум на ней соответствует 80–100%-ному превращению стирола [8, 19]. Значительное влияние на селективность процесса оказывает природа компонентов каталитической системы. Наибольший выход 3-фенилбутена-1 (100%) наблюдается в присутствии каталитических систем на основе органических дитиопроизводных никеля (дитиокарбамат, дитиофосфат) [24, 27]. Димеризация этилена при наличии в составе катализатора третичного фосфина или фосфита оказывается заметной лишь при глубокой конверсии стирола (>90%). При использовании двухкомпонентной системы, выход 3-фенилбутена-1 резко падает по обоим превращенным мономерам (особенно сильно по превращенному этилену) по сравнению с трехкомпонентными системами [8, 25, 28]. Изомеризация 3-фенилбутена-1 происходит лишь после полной конверсии стирола.

Экстремальная зависимость выходов продуктов реакции имеет место и при содимеризации  $n$ -хлорстирола и винилтолуола с этиленом. В то же время при содимеризации  $\alpha$ -метилстирола с этиленом изомеризации не наблюдается и выход 3-метил-3-фенилбутена-1 полностью соответствует расходу  $\alpha$ -метилстирола [25].

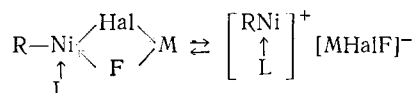
Содимеризация стирола с пропиленом идет в направлениях как «голова к хвосту», так и «хвост к хвосту». Первое приводит к образованию смеси 4-фенилпентенов, а второе – к образованию 2-метил-3-фенилбутена-1. В некоторых случаях кроме того образуются димеры пропилена, фенилоктены и олигомеры стирола [27–30]. В данном случае селективность содимеризации при прочих равных условиях также зависит от природы компонентов и состава катализатора: в присутствии двухкомпонентных систем значительное количество стирола (до 42%) превращается в олигомеры и сополимеры. Дитиосистемы обеспечивают образование исключительно содимеров – фенилпентенов (ФП). Вплоть до полного превращения стирола они катализируют присоединение мономеров только по типу «голова к хвосту», причем, в отличие от ацетилацетонатных систем, увеличение соотношения Al:Ni до 200:1 не снижает селективности их действия [29, 30].

Независимо от природы компонентов катализатора содимеры 4-ФП-1 и 4-ФП-2 образуются с самого начала процесса, что согласуется с предположением об образовании их из одного и того же промежуточного соединения в результате осуществления реакции  $\beta$ -элиминирования в разных направлениях:



Однако по ходу процесса происходит также изомеризация 4-ФП-1 в 4-ФП-2. Изомеризация продолжается и дальше до образования 2-ФП-2. В отличие от 4-ФП-1, 4-ФП-2 изомеризуется в 2-ФП-2 лишь после полной конверсии стирола. Этот факт, наряду с низкой скоростью изомеризации 3-фенилбутена-1, указывает на уменьшение скорости изомеризации по мере приближения двойной связи к фенильному кольцу. К такому же выводу приводит и сравнение результатов термодинамического расчета равновесного состава фенилпентенов с экспериментальными данными [29, 30]. Независимо от природы компонентов катализатора, выход 4-ФП при любой конверсии стирола значительно превышает их максимальные равновесные концентрации, составляющие 0,1% для 4-ФП-1, 72% для *транс*-4-ФП-2 и 15% для *цис*-4-ФП-2 при 10–50° С. По мере увеличения конверсии содержание 4-ФП-1 в продуктах содимеризации уменьшается, приближаясь к равновесному значению, а содержание 4-ФП-2 возрастает до 50–95 масс.%. Выход 2-ФП-2 (1–9%) намного меньше теоретической величины (28–94%), что обусловлено медленной изомеризацией 4-ФП-2.

Существенное влияние на выход продуктов содимеризации оказывает природа алюминийорганического соединения [27]. Каталитические системы на основе триэтилалюминия, не содержащие активирующих добавок, обладают очень низкой эффективностью. При введении в них  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  резко повышаются скорость процесса и суммарный выход продуктов содимеризации. Это свидетельствует о том, что наиболее активные центры содимеризации содержат в своем составе электроноакцепторные лиганды или продукты их взаимодействия с алюминийорганическим соединением. Данное положение подтверждается результатами работ [31, 32], в которых исследовано взаимодействие компонентов каталитических систем  $\text{Ni}(\text{асас})_2 + \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{Ni}(\text{асас})_2 + \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  в среде галогенуглеводородов. В результате окислительного присоединения галогенуглеводорода к промежуточным комплексам в системе образуются металлоорганические комплексы никеля типа



где  $\text{M}=\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{L}$  — фосфорсодержащий лиганд,  $\text{X}$  — галогенид-ион.

Природа активирующего лиганда оказывает влияние и на состав продуктов содимеризации. Хлорсодержащие соединения направляют процесс в сторону преимущественного образования 4-ФП-2 [27]. В присутствии эфирата трехфтористого бора в продуктах реакции в значительном количестве содержится 4-ФП-1. Каталитические системы, содержащие  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , проявляют высокую активность без акцепторных добавок, причем изомерный состав фенилпентенов в этом случае зависит от природы донорных лигандов и соотношения  $\text{P}:\text{Ni}$ . При отношении  $\text{P}:\text{Ni}=1$  в продуктах реакции наряду с 4-фенилпентенами находится и 2-метил-3-фенилбутен-1 — продукт присоединения «хвост к хвосту» (выход до 15%). Увеличение отношения  $\text{P}:\text{Ni}$  до 4:1 или замена фосфорсодержащего лиганда на дипиридил полностью подавляет присоединение «хвост к хвосту». Основным продуктом реакции при этом является 4-ФП-2 (95–96%). В отсутствие донорных лигандов значительное количество стирола олигомеризуется, что ведет к падению выхода фенилпентенов [27, 29, 30].

Таким образом, введение фосфорсодержащих лигандов в координационную сферу никеля приводит к увеличению селективности процесса содимеризации стирола с этиленом и пропиленом. Наиболее активные каталитические центры содержат в своем составе электроноакцепторные акцидо- и нейтральные лиганды. Природа ацидолиганда в исходном соединении никеля оказывает существенное влияние на активность и селективность действия никельсодержащих систем типа катализатора

Порядки реакции содимеризации стирола и  $\alpha$ -метилстирола с этиленом

Каталитическая система *	T, °C	Порядок реакции		Ссылки
		по стиролу или α-метилстиролу	по этилену	
Стирол				
Ni (acac) <sub>2</sub> P (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al + + BF <sub>3</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O, где Ni:P:Al:B = 1:1:3:5	—30	0	0,7	[33]
	5	0,7	0,7	
	15	—	0,9	
	25 **	1,0	1,0	
Ni (acac) <sub>2</sub> + Li + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al + BF <sub>3</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·O, где Ni:dipy:Al:B = 1:1:3:5	25	0	0,4	[33]
Ni (acac) <sub>2</sub> + P (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Al, где Ni:P:Al = 1:1:100	—30	0	—	[33]
	—20	0	—	
Ni (ДЭДТК) <sub>2</sub> + P (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl, где Ni:P:Al = 1:1:100	—20	0	—	[8]
	—10	0	—	
	2 **	0	—	
Ni (ДЭДТФ) <sub>2</sub> + P (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl, где Ni:P:Al = 1:1:100	—20	0	—	[8]
	—10	0	—	
	2 **	0	—	
	10	0	—	
α-Метилстирол				
Ni (ДФДТФ) <sub>2</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl, где Ni:Al = = 1:100	—10	0	—	[8]
	2	0	—	
	10	0	—	
Ni (acac) <sub>2</sub> + P (OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al + + BF <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O, где Ni:P:Al:B = 1:1:3:5	25	0,8	0,9	[33]
	15	0	—	
	5	0	0,7	

\* ДЭДТК — диэтилдитиокарбамат, ДЭДТФ — диэтилдитиофосфат, ДФДТФ — дифенилдитиофосфат, dipy — дипиридил.

\*\* Порядок реакции по никелю равен 1.

Циглера — Натта, что указывает на сохранение связи этого лиганда с никелем в составе каталитических центров. Об этом же свидетельствуют результаты кинетических исследований [8, 24, 27, 29, 30—33].

#### IV. ОБЩИЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Порядки реакций олигомеризации и соолигомеризации по мономерам зависят от природы компонентов, состава каталитических систем и температуры реакции. При димеризации стирола на двухкомпонентной системе N,N-диэтилдитиокарбамат никеля + диэтилалюминийхлорид порядок реакции зависит от температуры и изменяется от 0,43 до 0,95 в интервале 10—33° C. При введении в состав катализатора трифенилфосфита порядок реакции по стиролу становится равным 1 и не зависит от температуры, однако при этом наблюдается увеличение молекулярной массы олигостирола [24].

Изменение порядка наблюдается и в реакциях содимеризации стирола или  $\alpha$ -метилстирола с этиленом и пропиленом [8, 28—30, 33]. В этом случае скорости образования содимеров подчиняются сложной зависимости  $v = K[\text{катализатор}] \cdot [\text{стирол}]^n \cdot [\text{олефин}]^m$ , где  $K$  — константа скорости содимеризации, а  $n$  и  $m$  зависят от природы и концентрации олефина, природы компонентов катализатора и температуры и изменяются в пределах от 0 до 1 (табл. 1). Так, при содимеризации стирола с этиленом в присутствии каталитической системы Ni(acac)<sub>2</sub> +

+P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>+Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>+BF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, обладающей умеренной активностью, при -30° С скорость образования 3-фенилбутена-1 практически не зависит ни от начальной концентрации стирола, ни от времени, т. е.  $n=m=0$  [32].

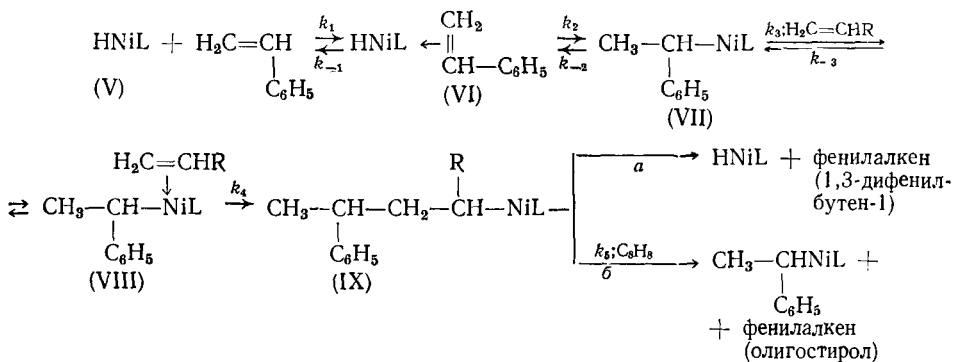
Аналогичная картина наблюдается и при содимеризации  $\alpha$ -метилстирола с этиленом при +15° С [33]. С повышением температуры до 25° С наблюдается переход от нулевого порядка реакции по  $\alpha$ -метилстиролу к первому. При замене фосфита в составе катализатора  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем нулевой порядок по стиролу сохраняется и при 25° С. Такой же порядок наблюдается и в присутствии высокоактивных каталитических систем, содержащих органические дитиопроизводные никеля (дитиосистемы) [8, 29, 30]. Порядок реакции по этилену также зависит от температуры, причем в условиях равного нулю порядка по стиролу (или  $\alpha$ -метилстиролу) он меньше единицы, а когда скорость содимеризации прямо пропорциональна концентрации стирола, порядок по этилену также равен единице. При давлении этилена выше 0,3 МПа в присутствии дитиосистем скорость содимеризации не зависит от концентрации стирола и этилена [8].

При содимеризации стирола с пропиленом порядок реакции по пропилену в интервале концентраций последнего 1÷7 моль/л не зависит от природы катализатора и близок к 1, а порядок по стиролу меняется от 0 до 1 (табл. 2). Кинетические кривые в зависимости от природы компонентов катализатора могут иметь S-образную или линейную формы, причем последняя наблюдается в присутствии трехкомпонентных дитиосистем [27, 29, 30]. Линейная форма означает, что в присутствии этих систем скорость содимеризации не изменяется при изменении концентраций мономеров во времени, т. е. и в данном случае достигается равный нулю порядок по обоим мономерам.

## V. ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ОТ ПРИРОДЫ ЛИГАНДОВ

Общей стадией процессов олигомеризации стирола и содимеризации его с олефинами является стадия присоединения первой молекулы стирола к гидриду никеля. Вторым присоединяющимся мономером при олигомеризации является стирол, а при содимеризации — этилен или пропилен.

Зависимость порядка реакции по реагирующим мономерам от природы компонентов катализатора и условий эксперимента свидетельствует, в общем, о равновесном характере стадий присоединения мономеров к активным центрам и подтверждает двухстадийность этой реакции (наличие стадий координации и внедрения):



где при олигомеризации R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, а при содимеризации R=H или CH<sub>3</sub>.

Как показано в [29, 30, 33], скорость содимеризации хорошо описывается общим кинетическим уравнением

$$v_1 = \frac{\alpha \beta k_4 K' K'' K''' [\text{Ni}]_0 [\text{Ct}]_0 p}{1 + (K' + K' K'' + \beta K' K'' K''' p) [\text{Ct}]_0} \quad (1)$$

Таблица 2

Порядки реакции содимеризации стирола с пропиленом по мономерам [29,30]

Каталитическая система	T, °C	2-М-3-ФБ-1		4-ФП-1		4-ФП-2		Сумма содимеров	
		n	m	n	m	n	m	n	m
$\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{dipy} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	23	—	—	0	1,24	0	1,11	0	1,0
$\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	23	0,90	1,10	0,92	1,10	1,20	1,17	1,04	1,08
То же	2	1,30	0,77	1,08	1,14	0,89	1,11	1,00	0,82
$\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	23	0,80	0,85	0,80	0,70	0,90	1,14	0,98	1,17
$\text{Ni}(\text{acac})_2 + \text{P}(\text{O}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	23	0,87	1,20	0,90	1,20	1,00	0,92	1,10	0,88
$\text{Ni}(\text{ДФДТФ})_2 + \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	2	—	—	0	1,07	0	1,10	0	1,10
$\text{Ni}(\text{ДЭДТК})_2 + \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	2	—	—	0	0,95	0	1,00	0	1,00
$\text{Ni}(\text{ДЭДТК})_2 + \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}^*$	2	—	—	0	1,00	0	1,06	0	1,04

\* Катализатор, приготовленный в присутствии стирола.



а при нулевом порядке по стиролу — уравнениями

$$v_1 = \frac{\alpha\beta k_4 K' K'' K''' [\text{Ni}]_0 p}{K' + K' K'' + \beta K' K'' K''' p} \quad (2)$$

$$v_2 = \frac{\alpha\beta k_3 k_4 k_5 [\text{Ni}]_0 p}{(k_{-3} + k_4) k_5 + (k_4 + k_5) \beta k_3 p} \quad (3)$$

где  $v_1$ ,  $v_2$  — скорости образования содимеров по направлениям  $a$  и  $b$  соответственно;  $\alpha$  — доля активных центров содимеризации по отношению к начальной концентрации соединения никеля;  $\beta$  — коэффициент растворимости олефина;  $k_3$ ,  $k_{-3}$ ,  $k_4$ ,  $k_{-4}$ ,  $k_5$  — константы скорости соответствующих элементарных стадий;  $K'$ ,  $K''$  и  $K'''$  — константы устойчивости соответственно комплексов (VI), (VII), (VIII);  $p$  — давление олефина;  $[\text{Ni}]_0$ ,  $[\text{Ст}]_0$  — начальные концентрации соединения никеля и стирола соответственно.

При нулевом порядке по обоим реагирующим мономерам скорость содимеризации по направлению  $b$  подчиняется уравнению [8]

$$v_2 = \frac{\alpha k_4 k_5 [\text{Ni}]_0}{k_4 + k_5} \quad (4)$$

или при  $k_5 \gg k_4$

$$v_2 = \alpha k_4 [\text{Ni}]_0 \quad (5)$$

При соблюдении нулевого порядка по стиролу и первого порядка по олефину имеем:

$$v_1 = \frac{\alpha\beta k_4 K' K'' K''' [\text{Ni}]_0 p}{K' + K' K''} \quad (6)$$

$$v_2 = \frac{\alpha\beta k_3 k_4}{k_{-3} + k_4} [\text{Ni}]_0 p \quad (7)$$

Если  $k_{-3} \gg k_4$ , то согласно (7) эффективная константа скорости содимеризации  $K_{\text{эфф}} = \alpha\beta k_4 K'''$ , т. е. она зависит как от константы устойчивости  $K'''$ , так и от константы скорости стадии внедрения  $k_4$ . Если при этом температурный коэффициент константы  $K'''$  невелик, энергия активации всего процесса содимеризации определяется в основном энергией активации стадии внедрения. Если же  $k_{-3} \ll k_4$ , то  $k_{\text{эфф}} = \alpha\beta k_3$  и энергия активации определяется температурной зависимостью скорости стадии комплексообразования. Обычно в реакции содимеризации стирола с этиленом и пропиленом  $k_{-3} \ll k_4$  [8, 29, 30, 33], а при олигомеризации стирола наоборот,  $k_{-3} \gg k_4$  [27–29]. Следовательно, первый порядок олигомеризации является следствием значительного вклада акта комплексообразования на стадии роста в суммарную кинетику процесса. При этом эффективная константа скорости роста цепи идентична константе скорости комплексообразования [8]. Экспериментальные результаты хорошо описываются уравнениями [24]:

$$v_d = \frac{\alpha k_1^* k_2^* k_3^* [\text{Ni}]_0 [\text{Ст}]_0}{k_3^* (k_1^* + k_2^*) + k_1^* k_2^* [\text{Ст}]_0} \quad (8)$$

$$v_{\text{ол}} = \alpha (k_p^* + k_o^*) [\text{Ni}]_0 [\text{Ст}]_0 \quad (9)$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_p^*}{k_o^*} + 1 \quad (10)$$

где  $v_d$  и  $v_{\text{ол}}$  — скорости димеризации и олигомеризации стирола соответственно;  $\bar{P}_n$  — средняя степень полимеризации стирола;  $k_1^*$ ,  $k_2^*$  — эффективные константы скорости стадий присоединения первой и второй молекул стирола при его димеризации;  $k_3^*$  — эффективная константа скорости отщепления продукта димеризации (1,3-дифенилбутена-1) из комплекса (IX);  $k_p^*$ ,  $k_o^*$  — эффективные константы скорости роста цепи и передачи ее на мономер при олигомеризации стирола. Остальные обозначения указаны выше.

## VI. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ ПРОЦЕССОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Уравнения (1)–(10) и их линейные анаморфозы в координатах  $1/v_i - 1/[M]$ , где  $v_i$  — скорость образования  $i$ -го продукта, а  $[M]$  — концентрация одного из реагирующих мономеров, позволяют определить значения констант скоростей элементарных стадий или их комбинаций и оценить, как они изменяются в зависимости от природы компонентов, состава и условий приготовления катализатора.

В работе [24] приведены кинетические параметры димеризации и олигомеризации стирола, вычисленные с помощью уравнений (1)–(3). Введение фосфорсодержащего лиганда в состав катализатора приводит к увеличению энергии активации роста (39 кДж/моль в двухкомпонентной системе и 58–63 кДж/моль в трехкомпонентной системе). Наряду с этим, как было показано выше, происходит изменение характера ограничения роста цепи при переходе от димеризации к олигомеризации: вместо  $\beta$ -элиминирования гидрида никеля осуществляется передача цепи на мономер. Энергия активации реакции ограничения цепи при этом мало меняется, однако соотношение констант скоростей роста и обрыва цепи увеличивается, что в конечном итоге способствует получению олигомера с большей молекулярной массой [24].

Противоположное влияние фосфорсодержащие лиганды оказывают на энергию активации содимеризации стирола с этиленом [8, 28]. При переходе от двухкомпонентной системы к трехкомпонентной энергия активации содимеризации резко (почти в два раза) падает, а константа скорости возрастает более чем в 10 раз.

Изменение кинетических параметров имеет место и при содимеризации стирола с пропиленом [29, 30]: в зависимости от природы компонентов катализатора энергия активации  $E_a$  составляет от 29–33 до 63–64 кДж/моль. Она уменьшается при переходе от двухкомпонентной системы к трехкомпонентной и от ацетилацетонатной системы к дитио-системе. Энергия активации образования 4-ФП-2 во всех случаях больше энергии активации образования 4-ФП-1 (на 8–16 кДж/моль). Однако скорость образования 4-ФП-2 даже на начальных участках кинетических кривых, где степень изомеризации 4-ФП-1 в 4-ФП-2 очень мала, выше скорости образования 4-ФП-1 [27, 29, 30, 34]. Отсюда следует, что по крайней мере в начальный момент 4-ФП-1 и 4-ФП-2 образуются на разных центрах, причем центры образования второго изомера преобладают.

Противоположное влияние фосфорсодержащих лигандов на энергии активации процессов олигомеризации и содимеризации стирола является прямым следствием разной природы лимитирующих стадий этих процессов. Наличие фосфорсодержащего лиганда в координационной сфере никеля уменьшает энергию активации стадии внедрения и повышает энергию активации стадии координации олефина.

## VII. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА

Зависимость кинетических параметров элементарных стадий процесса от природы лигандов можно проследить на примере полимеризации бутадиена в присутствии каталитических систем трех различных типов:  $\pi$ -алкенилникельхлорид + хиноны [35, 36], N, N-диэтилдитиокарбамат никеля + диэтилалюминийхлорид и N, N-диэтилдитиокарбамат никеля + диэтилалюминийхлорид + дипиридил [37, 38]. Кинетические константы вычислены из значений скоростей и степеней полимеризации с помощью соответствующих кинетических уравнений. Начальные концентрации центров роста в  $\pi$ -алкенильных системах оценивали по начальной концентрации растущих цепей [36]. Среднеквадратичное отклонение расчетных величин параметров, представленных в табл. 3, от экспериментальных составило менее 3%.

Таблица 3

## Кинетические параметры полимеризации бутадиена [1, 35, 37, 38]

Каталитическая система	T, °C	N <sub>p</sub> , %	k <sub>p</sub> , л/моль·мин	k <sub>d</sub> , л/моль·мин	Энергия активации *** кДж/моль	
					E <sub>p</sub>	E <sub>d</sub>
(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NiCl) <sub>2</sub> + дихлорхинон	20	7	11	44	33,4	20,6
	30	7	18	58		
	50	8	40	98		
(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NiCl) <sub>2</sub> + хлоранил *	0	10	12	30	26,0	15,7
	10	9	20	36		
	20	9	27	50		
	30	8,5	46	63		
	40	—	58	73		
(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NiCl) <sub>2</sub> + фторанил	7	16	32	46	30,0	17,0
	20	17	49	67		
	30	17	85	82		
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NiCl + хлоранил	22	—	153	80	—	—
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Ni + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl **	15	44	437	349	30,5	49,7
	25	36	898	1076		
	35	28	967	1376		
	45	20	1415	3028		

\* Константы скорости передачи цепи на мономер ( $k_0^M/k_p$ ) и на катализатор ( $k_{кат}/k_p$ ) при 25° C равны:  $k_0^M/k_p = 2 \cdot 10^{-4}$  и  $k_{кат}/k_p = 5 \cdot 10^{-3}$ .

\*\*  $k_0^M/k_p = 1,3 \cdot 10^{-2}$  и  $k_{кат}/k_p = 1,1 \cdot 10^{-2}$ .

\*\*\* Энергия активации полимеризации бутадиена на чистых π-алкенилникельгалогенидах составляет 60–70 кДж/моль [1], а в присутствии каталитической системы [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub> PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub> Ni + дипиридил + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> AlCl она равна 56,2 кДж/моль [37].

Как видно из табл. 3, концентрация центров роста N<sub>p</sub> во всех системах меньше исходной концентрации соединения никеля и составляет не более 44% от [Ni]<sub>0</sub> в зависимости от природы компонентов катализатора и условий эксперимента. В случае дитиосистемы рассчитанная максимальная концентрация центров роста уменьшается по мере возрастания температуры, что обусловлено их бимолекулярной дезактивацией [37, 38]. Энергия активации гибели центров E<sub>d</sub> в этой системе превосходит энергию активации роста E<sub>p</sub> на ~18 кДж/моль. В присутствии электронодонорного лиганда (дипиридила) наблюдается резкое повышение энергии активации процесса [37].

Введение в π-алкенильные системы электроноакцепторных лигандов (хинонов) способствует уменьшению энергии активации полимеризации [1]. Как константа скорости роста k<sub>p</sub>, так и константа скорости бимолекулярной дезактивации k<sub>d</sub> возрастают при переходе от более слабого π-электроноакцептора (дихлорхинон) к более сильному акцептору (хлоранил, фторанил), а соответствующие энергии активации при этом уменьшаются.

Более сильное активирующее действие фторанила (по сравнению с хлоранилом) является следствием повышенной концентрации центров роста и высокого значения энергий активации роста (25–30 кДж/моль) при небольшом различии сродства этих хинонов к электрону (потенциалы полуволны для хлоранила и фторанила составляют соответственно +0,01 и –0,04 В) [35, 36].

Наличие в составе катализатора сильно нефелоауксетического дитиолиганда [39] значительно (на два порядка и более) увеличивает константы скорости элементарных стадий по сравнению с такими сильными π-электроноакцепторами как галогенхиноны. Однако это увеличение достигается благодаря более благоприятным стерическим условиям, а не за счет снижения энергий активации, поскольку E<sub>a</sub> в высокоактивной

дитиосистеме или мало отличается от  $E_a$  в системах  $\pi$ -алкенилникель-хлорид+хинон, или превышает ее (ср.  $E_p$  и  $E_d$  в табл. 3).

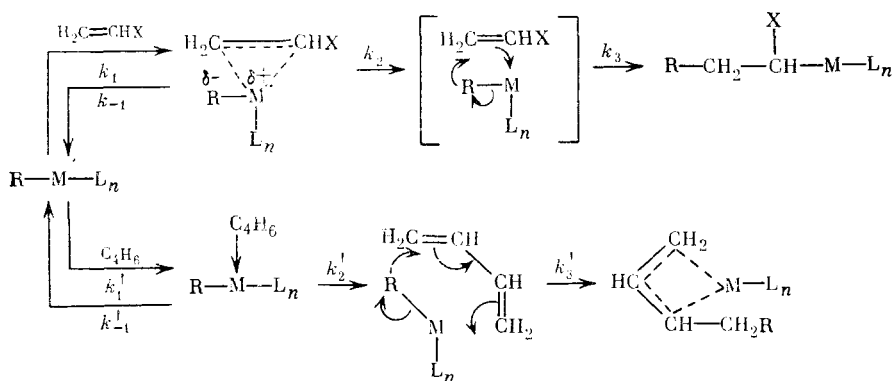
Как в случае  $\pi$ -алкенильных систем, одной из основных реакций ограничения роста цепи в присутствии дитиосистем является передача цепи на мономер. Однако константа скорости этой последней стадии в присутствии дитиосистем на два порядка выше, что обуславливает образование низкомолекулярного полибутадиена [37], в то время как менее активные  $\pi$ -алкенильные системы приводят к образованию высокомолекулярного полибутадиена [1].

Таким образом, при полимеризации бутадиена электроноакцепторные лиганды уменьшают энергию активации стадии роста, а электронодонорные лиганды повышают ее. Молекулярная масса определяется не столько энергетическими (электронными), сколько стерическими особенностями лигандов.

### VIII. $S_ECi$ -МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ. РОЛЬ ЭЛЕКТРОННЫХ И СТЕРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИГАНДОВ

Исследование влияния различных лигандов донорного и акцепторного типа на активность и селективность действия никельсодержащих систем в процессах димеризации, содимеризации, олигомеризации и полимеризации, а также на кинетические параметры этих реакций показывает, что электроноакцепторные лиганды, как правило, способствуют уменьшению энергии активации и увеличению скорости процесса. Влияние электронодонорных лигандов в различных реакциях проявляется по-разному: энергии активации олигомеризации стирола и полимеризации бутадиена они увеличивают, а энергию активации содимеризации стирола с этиленом и пропиленом уменьшают.

Полученные результаты позволяют рассматривать элементарную стадию присоединения мономера к каталитическому центру гидридной или металлорганической природы как электрофильную реакцию, идущую через стадию нуклеофильной координации мономера с металлом ( $S_ECi$ -механизм Абрахама) [9]:



( $R=H$ , алкил, бензил, алкенил;  $L_n$ —совокупность остальных лигандов).

Такой подход дает возможность классифицировать механизмы каталитического действия никельсодержащих систем в процессах линейной олигомеризации и полимеризации по кинетическим признакам реакций и электронным эффектам лигандов с единой точки зрения и объяснить причины противоположного влияния введения фосфорсодержащих лигандов на энергию активации различных процессов.

Согласно этим представлениям, в тех случаях, когда лимитирующей стадией является нуклеофильная координация мономера с металлом,

введение электронодонорного лиганда в координационную сферу никеля приводит к увеличению энергии активации процесса. Наоборот, если лимитирующей стадией процесса становится электрофильное внедрение координированной молекулы мономера, то донорные лиганды способствуют уменьшению энергии активации, по-видимому, вследствие возрастания под их влиянием электронной плотности на  $\alpha$ -углеродном атоме Ni—C. Активация системы, реагирующей по первому механизму, происходит под влиянием электроноакцепторных лигандов, в то время как для активации систем, реагирующих по второму механизму, необходимо присутствие донорных лигандов. Первый тип активации проявляется в реакциях олигомеризации стирола [31, 32], а также полимеризации бутадиена [1, 40—42]. Примерами активации второго типа являются реакции содимеризации стирола с этиленом и пропиленом [8, 29, 30].

При этом реакции олигомеризации и соолигомеризации стирола протекают по различным вариантам  $S_E Ci$ -механизма, которые отличаются природой лимитирующих стадий и, соответственно, суммарным порядком по реагирующим компонентам.

Результаты проведенных исследований показывают, что общие кинетические закономерности реакций димеризации, олигомеризации и полимеризации в присутствии никельсодержащих систем меняются в широких пределах, так что скорости суммарных процессов могут описываться кинетическим уравнением первого, второго, третьего и дробных порядков [8, 24, 29, 30, 33, 35, 36]. В терминах  $S_E Ci$ -механизма соответствующие варианты можно классифицировать как  $S_E 1 Ci$ -,  $S_E 2 Ci$ -,  $S_E 3 Ci$ - и  $S_E n Ci$ -механизмы.

Такие механизмы реализуются тогда, когда нуклеофильная координация мономера представляет собой быстрый неравновесный процесс и кинетика суммарной реакции определяется стадией электрофильного внедрения. Эффективная константа скорости при этом совпадает с суммарной константой скорости внедрения. Характерным признаком  $S_E 1 Ci$ -механизма является независимость скорости процесса от концентрации реагирующих мономеров. Активация систем, действующих по  $S_E 1 Ci$ -механизму, возможна при введении в координационную сферу металла электронодонорных лигандов, увеличивающих гетерополярный характер связи  $R^\delta-—M^{\delta+}$ . Это достигается за счет уменьшения энергии активации стадии внедрения. Примеры  $S_E 1 Ci$ -механизма дают реакции содимеризации стирола с этиленом и пропиленом в присутствии дитиосистем.

Механизм  $S_E 2 Ci$  обусловлен вкладом нуклеофильной координации мономера в суммарную кинетику процесса, когда эффективная константа скорости или равна константе скорости комплексообразования ( $k_{эфф} = k_1$ ), или представляет собой комбинацию констант скоростей элементарных стадий (например,  $k_{эфф} = k_1 k_2 / k_{-1}$ , где  $k_2$  — суммарная константа скорости стадии внедрения). При соблюдении равенства  $k_{эфф} = k_1$  энергия активации процесса увеличивается в присутствии донорных лигандов, уменьшающих эффективный положительный заряд на металле, и, тем самым, замедляющих стадию нуклеофильной координации мономера, которая и определяет общую скорость реакции. Для увеличения эффективности каталитического действия системы необходимо ввести в координационную сферу металла электроноакцепторные нейтральные и нефелоксетические ацидолиганды. Введение этих лигандов в результате образования внутрисферных  $\pi$ -связей или мостиковых  $\sigma$ -связей (M...X...L), а также анизотропных или внешнесферных комплексов с переносом заряда (и аниона), повышает эффективный положительный заряд на металле, что в конечном итоге ведет к уменьшению энергии активации процесса. Такое влияние лигандов характерно для процессов олигомеризации стирола и полимеризации бутадиена. Если  $k_{эфф} = k_1 k_2 / k_{-1}$ , то введение электронодонорных лигандов в координационную сферу металла приводит к уменьшению энергии активации процесса, поскольку стадией, определяющей скорость, становится стадия электрофильного внедрения координированной молекулы мономера. Такой вариант  $S_E 2 Ci$ -механизма реализуется при содимеризации стирола с этиленом и пропи-

леном в присутствии ацетилацетонатных систем. Характерным признаком его, кроме первого порядка по мономеру, является уменьшение энергии активации процесса при введении в состав катализатора электронодонорных лигандов [29, 30, 33].

Механизм  $S_E3Ci$  проявляется в том случае, когда эффективная константа скорости процесса включает константы скорости (или константы равновесия) нуклеофильных стадий координации двух молекул одного и того же мономера или молекул разных мономеров (например,  $k_{эфф} = K' \cdot K'' k_2$ , где  $K'$  и  $K''$  — константы устойчивости  $\pi$ -комплексов, включающих одну и две молекулы одинаковых или разных мономеров соответственно,  $k_2$  — константа скорости внедрения). Присоединение двух молекул может происходить либо последовательно, либо параллельно, когда внедрение одной молекулы сопровождается равновесной координацией второй. Главным отличительным признаком этого механизма является суммарный второй порядок по реагирующим мономерам (мономеру) и первый порядок по катализатору. Влияние донорных и акцепторных молекул на энергию активации процесса такое же, как при  $S_E2Ci$ -механизме. Этот случай реализуется при содимеризации стирола с этиленом и пропиленом на ацетилацетонатных системах при повышенных температурах ( $>15^\circ\text{C}$ ). Он имеет место, по-видимому, и во многих других случаях гомо- и соолигомеризации олефинов, а также и при полимеризации под действием металлокомплексных систем, когда суммарный порядок по мономеру равен двум [1, 4].

Механизм  $S_E nCi$  занимает промежуточное положение между механизмами  $S_E1Ci$  и  $S_E2Ci$  или  $S_E2Ci$  и  $S_E3Ci$ . Он имеет место в том случае, когда вклады нуклеофильной и электрофильной составляющих  $S_ECi$ -присоединения оказываются сравнимыми. Эффективная константа скорости процесса представляет собой сложную комбинацию констант скоростей, причем по крайней мере одно из слагаемых в знаменателе уравнения скорости включает концентрацию мономера (например, уравнения (1), (2), (8)). Характерным признаком данного механизма является дробный суммарный порядок по реагирующим мономерам ( $1 < n < 2$  или  $2 < n < 3$ ). Вторым характерным признаком следует считать зависимость порядков реакции по мономерам от температуры. Активирующее влияние лигандов на свойства каталитических систем в данном случае неопределенно. Оно зависит от соотношения констант скоростей нуклеофильной и электрофильной стадий  $S_ECi$ -присоединения. В частности, донорные лиганды могут как уменьшать, так и увеличивать энергию активации процесса или вовсе не оказывать на нее влияния. Механизм  $S_E nCi$ , по-видимому, встречается чаще, чем другие механизмы. Он четко прослеживается в реакциях димеризации стирола, содимеризации его с этиленом и пропиленом и обнаруживается, видимо, также в реакциях полимеризации диенов [1, 8, 24, 29, 30].

Предлагаемая классификация механизмов каталитического действия позволяет ориентироваться в том многообразии кинетических закономерностей, которое наблюдается в процессах линейной олигомеризации и полимеризации, катализируемых никельсодержащими и другими системами. Она во многом помогает предсказать механизмы активирующего действия лигандов и понять причины их противоположного влияния на эффективность каталитического действия систем в различных олигомеризационных и полимеризационных реакциях. С позиций  $S_ECi$ -механизмов хорошо объясняется влияние полярных растворителей на скорости каталитических процессов: сильно основные растворители (эфир, сульфиды, амины) затрудняют нуклеофильную координацию мономера, конкурируя с ним за внутреннюю координационную сферу металла, в то время как галогенуглеводороды, способные образовывать анизотропные или внешнесферные комплексы с переносом заряда, ее ускоряют. Это в конечном итоге ведет к возрастанию скорости процесса, что продемонстрировано на примере содимеризации стирола с этиленом [8].

В терминах  $S_ECi$ -механизмов находят объяснение изменения не только скорости полимеризации бутадиена, но и стереоспецифичности ката-

литического действия систем под влиянием электронодонорных и акцепторных добавок. При наличии донорных лигандов в координационной сфере металла, с одной стороны, уменьшается скорость нуклеофильной координации мономера, а с другой стороны, вероятность такой координации предпоследнего звена, которая закрепляет концевое звено в *анти*-конфигурации. При этом облегчаются процессы  $\pi$ - $\sigma$ - и *анти* — *син*-изомеризации в концевом звене, чему способствует и увеличение гетерополярного характера связи  $M^{0+}-C^{0-}$ . В результате микроструктура полимера сдвигается в сторону 1,4-*транс*-конфигурации звеньев. В присутствии же электроноакцепторных лигандов возрастают и скорость нуклеофильной координации мономера, и вероятность закрепления концевого звена в *анти*-конфигурации за счет нуклеофильной координации предпоследнего звена, что ведет к 1,4-*цис*-структуре полимера. Показательным в этом отношении является также тот факт, что в некоторых случаях влияние донорных лигандов на микроструктуру полибутадиена, полученного в присутствии никельсодержащих систем, напоминает их влияние в анионных системах: в обеих системах происходит увеличение содержания 1,2-звеньев. Так, в работах [43—55] установлено, что добавление трифенилфосфина в систему ацетилацетонат никеля + диэтилалюминийхлорид при соотношении  $Ni : Al : P = 1 : 10 : 4$  обеспечивает получение полибутадиена, содержащего 49% *цис*-, 11% *транс*- и 40% 1,2-звеньев.

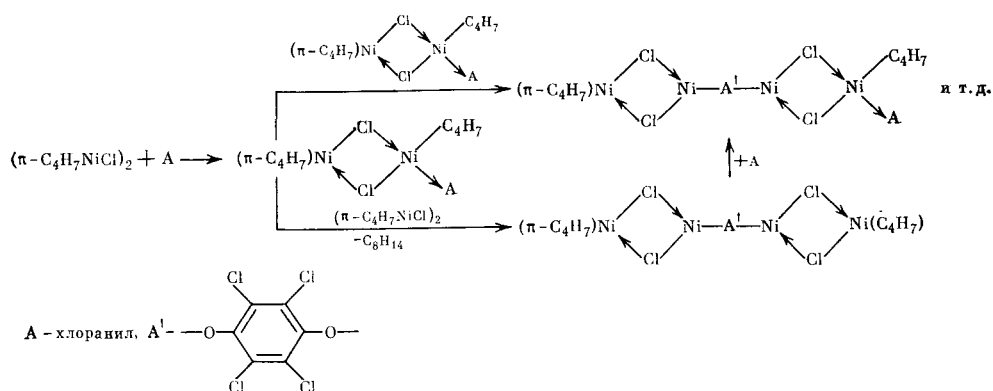
Следует, однако отметить, что данный подход не позволяет объяснить все особенности влияния лигандов на каталитические свойства систем. В  $S_E Ci$ -механизмах учитывается лишь влияние электронных факторов с позиций нуклеофильной координации и электрофильного внедрения. Очевидно, что многие реакции олигомеризации, идущие через окислительно-восстановительные стадии, принципиально не могут быть рассмотрены в терминах  $S_E Ci$ -механизмов. К ним относится большинство реакций циклической олигомеризации и соолигомеризации и некоторые реакции линейной олигомеризации [5], ключевыми стадиями которых являются стадии окислительного присоединения (в том числе те, которые ведут к образованию металлоциклов) и восстановительного элиминирования. Механизмы каталитического действия в этих реакциях составляют особый класс и их, вероятно, лучше называть редокс-механизмами.

За пределами круга явлений, объясняемых  $S_E Ci$ -механизмами остаются стерические эффекты лигандов, нередко играющие решающую роль в суммарном каталитическом действии системы. Эти эффекты влияют на направление присоединения мономеров, селективность процесса, абсолютные значения констант скоростей элементарных стадий и их соотношения.

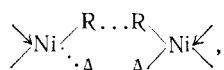
Неодинаковое влияние оказывают лиганды и на число каталитических центров. На примере каталитических систем  $\pi$ -алкенилникельхлорид + хиноны установлено [41], что акцепторные лиганды приводят к значительному уменьшению концентрации таких центров (4—10% от концентрации исходного соединения  $Ni$ ). Этот вывод в дальнейшем был подтвержден рядом исследований, по полимеризации бутадиена в присутствии каталитических систем на основе  $\pi$ -алкенильных производных  $Ni$  (см. [1]).

В работе [42] показано, что при взаимодействии  $\pi$ -алкенилникельгалогенидов с электроноакцепторами (хинонами) происходит реакция окислительно-восстановительного поликомплексообразования, приводящая к образованию олигомерных и полимерных комплексов с концевыми металлалкенильными и металл-гидридными фрагментами, содержащими включенные в комплексы молекулы электроноакцептора. Процесс образования каталитических центров сопровождается выделением продуктов димеризации алкенильных групп, что указывает на гомолитическую дестабилизацию связи  $Ni-C$  под действием электроноакцепторных лигандов. Для взаимодействия *бис*- $\pi$ -критилникельхлорида с хлоранилом общая схема поликомплексообразования имеет вид<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> Другие возможные реакции, протекающие при поликомплексообразовании, рассмотрены в [42].



Предполагается, что рост поликомплекса осуществляется через промежуточное циклическое состояние типа



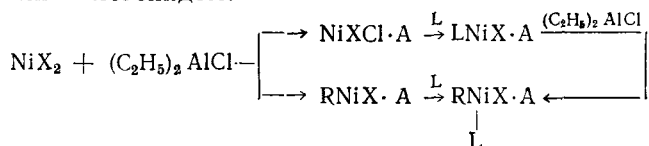
расщепление которого приводит к выделению продуктов димеризации  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  и присоединению нового звена к растущему концу поликомплекса. В иницировании полимеризации участвуют в основном концевые атомы никеля, составляющие лишь небольшую долю от общего числа атомов никеля. Низкая концентрация центров роста имеет место и в двухкомпонентных системах типа Циглера — Натта, что установлено на примере системы на основе органических дитиопроизводных никеля и диэтилалюминийхлорида (10—40% от  $[\text{Ni}]_0$  в зависимости от температуры реакции) [37, 40].

Противоположное влияние на число каталитических центров и активацию связи  $\text{Ni—C}$  оказывают электронодонорные лиганды. Обращает на себя внимание повышение эффективной константы скорости роста ( $\alpha k_p$ ) и суммарной скорости олигомеризации в присутствии фосфорсодержащего лиганда, не согласующееся с увеличением энергии активации роста [24]. Этот факт находит объяснение в увеличении числа каталитических центров (или  $\alpha$ ) за счет их стабилизации в результате комплексобразования с фосфорсодержащими лигандами. Такое увеличение превалирует над понижением  $k_p$ , что и приводит в конечном итоге к росту  $\alpha k_p$  и суммарной скорости олигомеризации.

Значительное влияние на число каталитических центров в системе и, соответственно, на величину эффективной константы скорости содимеризации оказывают также условия формирования катализатора и природа ацидолиганда у исходного соединения никеля [8]. Предварительное формирование трехкомпонентной дитиосистемы в присутствии стирола приводит к существенному росту эффективной константы скорости содимеризации [8, 28]. В то же время условия формирования трехкомпонентной ацетилацетонатной системы не оказывают заметного влияния на эту величину. Энергия активации мало зависит от природы ацидолиганда и от условий формирования катализатора, но эти факторы влияют на значение предэкспоненциального множителя, косвенно отражающего изменение концентрации активных центров в системе. Анализ изменений величины предэкспоненциального множителя в трехкомпонентных системах, характеризующихся идентичными общими кинетическими закономерностями содимеризации, позволяет заключить, что концентрация активных центров возрастает при переходе от диэтилдитиофосфата к диэтилдитиокарбамату и при предварительном формировании катализатора. Результаты спектроскопических, криоскопических и кинетических измерений [8] доказывают, что такое отличие дитиосистем от ацетилацетонатных систем обусловлено медленным протеканием комплексобразо-



вания дитиопроизводного никеля с фосфорсодержащими лигандами, которое осуществляется лишь после взаимодействия соединений никеля с алкилалюминийгалогенидом:

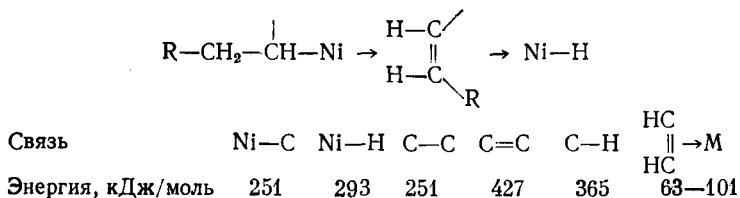


Таким образом, в зависимости от природы активирующих лигандов возможна как гомолитическая, так и гетеролитическая активация связи Ni—C в каталитических центрах. Первая происходит под действием электроноакцепторных лигандов, о чем свидетельствует, в частности, выделение продуктов «квазирадикальной» димеризации алкенильных групп при реакции  $\pi$ -алкенилникельгалогенидов с электроноакцепторными соединениями. Гетеролитическая активация связи Ni—C осуществляется под влиянием донорных лигандов, что способствует уменьшению энергии активации стадии внедрения при содимеризации стирола с этиленом [8, 28] и пропиленом [29] и увеличению доли 1,2-звеньев при полимеризации бутадиена [43—55].

Гетеролитическая активация связи металл—углерод в некоторых случаях, по-видимому, оказывается настолько сильной, что металлорганическое производное переходного металла становится катализатором анионной полимеризации полярных мономеров, как это имеет место, например, при полимеризации метилметакрилата в присутствии *трис*- $\pi$ -аллихрома или системы  $\text{Cr}(\text{асас})_3$ — $\text{Al}(\text{изобутил})_3$  в сочетании с электронодонорами, а также в присутствии комплексных каталитических систем на основе соединений ванадия и хрома [56]. Аналогичная картина наблюдается при полимеризации полярных виниловых мономеров под действием дипиридилных комплексов железа(II) и кобальта(I), имеющих электронную конфигурацию  $d^6$  и  $d^8$  соответственно [57, 58].

Гомолитическая активация является основной причиной бимолекулярной гибели активных центров, имеющей место при полимеризации бутадиена в присутствии каталитических систем  $\pi$ -алкенилникельгалогенид+хиноны [41] и N,N-диэтилдитиокарбамат никеля+диэтилалюминийхлорид [40]. Однако в целом стабильность каталитического действия системы зависит не только от природы активирующего лиганда, но и от типа катализируемой реакции. Так, каталитическая система N,N-диэтилдитиокарбамат никеля+диэтилалюминийхлорид, ведущая процесс полимеризации бутадиена нестабильно (происходит гибель активных центров со временем [40]), оказывается вполне стабильной в процессах олигомеризации и содимеризации стирола [8, 24, 34]. По нашему мнению, стабильность действия системы определяется не столько термодинамической, сколько кинетической устойчивостью связи Ni—C в промежуточных металлорганических центрах, которая отражается в частоте переходов потенциальный центр→действующий центр и действующий центр→потенциальный центр. Потенциальными центрами при этом считаются гидридные или металлорганические производные никеля, а действующими — только его металлорганические производные.

Интенсивность этих переходов зависит от легкости  $\sigma$ , $\pi$ -изомеризации [59] в промежуточных металлорганических производных никеля. В принципе, изомеризация может протекать без теплового эффекта или лишь с небольшим положительным тепловым эффектом. Об этом свидетельствует сравнение энергий [2, 60—62] разрывающихся и вновь образующихся связей в реакции

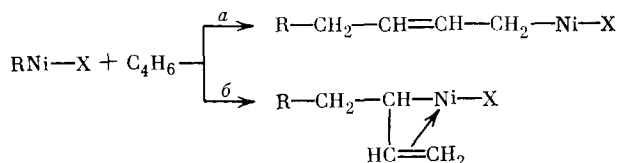


Поэтому в процессах димеризации, содимеризации и олигомеризации, в которых образуются промежуточные алкильные производные никеля, указанные переходы осуществляются достаточно интенсивно. В результате ни в одной из промежуточных форм каталитические центры не успевают гибнуть по бимолекулярному механизму и система оказывается стабильной. В процессе полимеризации бутадиена переход действующий центр (растущая цепь) → потенциальный центр (гидридное или алкенильное производное никеля) представляет собой медленную реакцию, вследствие чего появляется возможность бимолекулярной гибели растущих цепей.

Интенсивность указанных переходов, представляющих собой по сути дела, процессы ограничения цепи, определяет и молекулярную массу продуктов олигомеризации и полимеризации. Среди этих переходов особое значение имеет перенос водорода, идущий с элиминированием или без элиминирования гидридного комплекса из промежуточных металлорганических производных никеля. Перенос с элиминированием имеет место, как показано выше, в реакциях димеризации и содимеризации, а без элиминирования — в процессах олигомеризации и полимеризации. Легкость осуществления переноса водорода зависит от степени  $\sigma, \pi$ -гиперконъюгационного сопряжения между  $d$ -орбиталями атома металла и  $\sigma$ -связывающими орбиталями связи  $\beta\text{-C}-\text{H}$  [2, 63]. Поэтому все факторы, приводящие к уменьшению степени  $\sigma, \pi$ -сопряжения (увеличение кратности связывания органического радикала с никелем в ряду  $\sigma\text{-алкил} < \pi\text{-бензил} < \pi\text{-алкенил}$ , наличие объемных лигандов в координационной сфере металла, уменьшение температуры, стереохимические факторы) в промежуточных комплексах, могут способствовать увеличению молекулярных масс продуктов реакции. Важным в этом отношении является тот факт, что введение как донорных (третичных фосфинов, фосфитов [24]), так и акцепторных (трихлорацетаты металлов [20—22]) лигандов в состав катализатора приводит к увеличению молекулярной массы олигостирола, хотя на энергию активации суммарного процесса они влияют по-разному. Следовательно, величина молекулярной массы продуктов олигомеризации зависит прежде всего не от электронных, а от стерических эффектов лигандов.

Аналогичная картина обнаруживается и в процессе полимеризации бутадиена: менее активные системы  $\pi$ -алкенилникельхлорид + галогенхиноны обеспечивают получение высокомолекулярного полибутадиена [35, 40, 64], в то время как высокоактивные катализаторы на основе органических дитиопродуктов никеля приводят к образованию лишь низкомолекулярного продукта [37, 40]. Анализ результатов кинетических измерений [35, 38] показывает, что первые системы стерически менее благоприятны на стадии ограничения цепи путем передачи на мономер или переноса  $\beta$ -атома водорода. На вторых системах передача на мономер осуществляется в сто и более раз быстрее (см. табл. 3).

Следует отметить, что при отсутствии в составе мономера легко отщепляемого  $\beta$ -атома водорода процесс полимеризации на никелевых системах может осуществляться по механизму «живых» цепей. Так, по этому механизму протекает полимеризация 1,1-диметилаллена в присутствии *бис*- $\pi$ -аллилникельбромид [65]. Механизм «живых» цепей наблюдается и на ранних стадиях процесса 1,4-полимеризации бутадиена в присутствии  $\pi$ -алкенильных систем [1, 36, 41, 66], что также объясняется отсутствием легко отщепляемого  $\beta$ -атома водорода в растущем алкенильном производном никеля, образуемом при 1,4-раскрытии двойных связей бутадиена (путь *a*):



Поэтому вполне возможно, что при полимеризации бутадиена на никель-содержащих системах ограничение роста по механизму переноса водорода осуществляется в основном после 1,2-раскрытия двойной связи (путь б). Важным доводом в пользу этого предположения, по нашему мнению, может служить взаимосвязь между молекулярной массой и микроструктурой полибутадиена, синтезируемого на *цис*-регулирующих системах [67]. Эту взаимосвязь объясняют тем, что процессы регулирования как молекулярной массы, так и микроструктуры включают образование одного и того же промежуточного  $\sigma$ -комплекса (в направлении б), в котором возможно взаимодействие между связью  $\beta$ -C—H и Ni.

Убедительным подтверждением высказанных соображений являются и результаты работы [68], в которой однозначно установлена возможность осуществления полимеризации бутадиена по механизму «живых» цепей вплоть до высоких степеней превращения мономера в присутствии каталитической системы *бис*- $\pi$ -аллилникельтрифторацетат+трифенилфосфин или хлоранил. При полимеризации в гептане при 55°С (соотношение  $P/Ni=0,18$ ) наблюдается линейная зависимость среднечисленной молекулярной массы от конверсии и хорошая корреляция между экспериментальными и расчетными значениями степени полимеризации. После исчерпания первой и добавления новой порций мономера полимеризация продолжается, причем происходит дальнейший рост  $\bar{M}_n$ . Особенно следует подчеркнуть, что содержание 1,4-звеньев в получаемом полимере достигает 99% и выше, а также тот факт, что росту молекулярной массы способствуют как донорный (трифенилфосфит), так и акцепторный (хлоранил) лиганды.

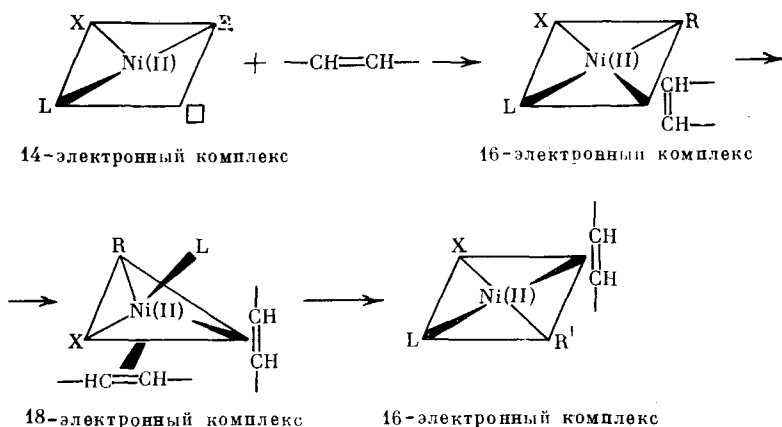
Вывод о решающей роли стерических факторов дает ключ к пониманию принципов регулирования структуры и молекулярных масс продуктов олигомеризации и полимеризации ненасыщенных углеводородов в присутствии никельсодержащих систем. Он позволяет объяснить возможность получения высших олефинов и полиэтилена из этилена в присутствии этих систем [69—73], ранее считавшихся непригодными для указанных процессов.

Стерические эффекты влияют и на селективность процессов содимеризации стирола с этиленом и пропиленом. Как показано выше, при переходе от трехкомпонентной к двухкомпонентной системе резко падает селективность содимеризации по превращенному этилену (пропилену). Следовательно, при присоединении второй молекулы мономера к активным центрам основную роль играет не энергия стабилизации вновь образующейся связи Ni—C (которая убывает в ряду  $\pi$ -бензил >  $\sigma$ -алкил), а стерические препятствия на стадиях координации и внедрения. В присутствии объемных фосфорсодержащих лигандов координация стирола сильно затрудняется, вследствие чего к промежуточному бензильному производному исключительно (или преимущественно) присоединяется молекула этилена (пропилена). В отсутствие таких лигандов вероятность присоединения второй молекулы стирола возрастает, и это приводит к снижению селективности содимеризации по превращенному стирулу [8, 24, 27, 29, 30].

Обратная картина наблюдается в процессе присоединения первой молекулы мономера к гидридным центрам. Как показано выше, в отсутствие фосфорсодержащих лигандов селективность содимеризации по превращенному этилену составляет лишь 18% [8, 24]. Остальное количество этилена превращается в бутены. Это означает, что к значительной части гидридных центров присоединяется этилен, а не стирол. В присутствии фосфорсодержащих лигандов, наоборот, к ним присоединяется преимущественно стирол. Селективность содимеризации по превращенному этилену при этом достигает 90—95% [8, 24]. Эти результаты также объясняются уменьшением вероятности  $\beta$ -элиминирования из бензильного производного никеля при наличии в координационной сфере фосфорсодержащих лигандов, затрудняющих  $\sigma, \pi$ -взаимодействие. Таким образом, стерические эффекты лигандов регулируют не только величину

молекулярных масс, но и структуру продуктов олигомеризации и полимеризации.

Следует, однако, отметить, что если влияние электронных факторов легко можно качественно объяснить с позиций  $S_E C_i$ -механизма, то о стерических факторах этого нельзя сказать. Последние влияют, по-видимому, на геометрию каталитических комплексов, которая и определяет саму возможность протекания каталитического процесса. В реакциях димеризации и олигомеризации, катализируемых комплексами переходных металлов, могут иметь место переходы между 14-, 16- и 18-электронными комплексами [74, 75]. В случае никеля 18-электронные комплексы менее устойчивы, чем 16-электронные. Поэтому, если исходный центр представляет собой 16-электронный металлорганический или гидридный комплекс, то координация первой же молекулы мономера может завершиться ее внедрением по связи Ni—C или Ni—H. Если же координация одной молекулы мономера приводит лишь к достройке координационной сферы металла с образованием стабильного 16-электронного плоско-квадратного комплекса, то для осуществления внедрения необходима координация второй молекулы мономера. При этом образуется менее стабильный пятикоординационный 18-электронный комплекс никеля, который легко изомеризуется в 16-электронный четырехкоординационный комплекс в процессе внедрения:



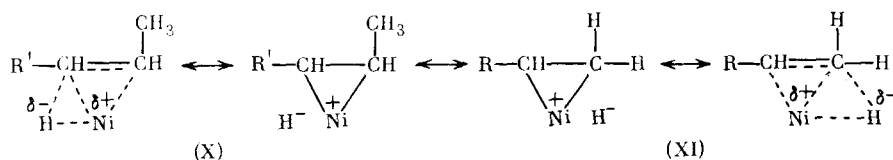
Сведения о геометрии активных центров в настоящее время отсутствуют и поэтому трудно судить, какое из геометрических расположений является энергетически наиболее выгодным. Однако можно думать, что сама возможность контроля последовательности присоединения мономеров определяется, прежде всего, геометрией промежуточных состояний. Важным в этом отношении представляется вопрос о местах координации и внедрения мономера. Имеющиеся немногочисленные экспериментальные данные показывают, что из двух механизмов присоединения олефина по связи C — металл (*цис*-миграция или внедрение) предпочтительной является *цис*-миграция [76]. Очевидно, что в этом случае при определенном расположении исходных лигандов после каждой стадии внедрения свободные координационные места поочередно оказываются то в *цис*-, то в *транс*-положении по отношению к лиганду L. По отношению к органическому радикалу (или к  $\alpha$ -углеродному атому) вакансии всегда оказывается в *цис*-положении.

Влияние лигандов на селективность содимеризации, по-видимому, обусловлено разной степенью доступности *цис*- и *транс*-положений по отношению к лиганду L при координации мономеров. При содимеризации стирола с этиленом (пропиленом) в *цис*-положении в промежуточном бензильном производном легче координируется этилен (пропилен), в то время как в стерически менее затрудненном *транс*-положении в исходном гидридном комплексе более выгодной оказывается координация стирола. При этом облегчается  $d_{\pi}, \pi_{\pi}$ -взаимодействие между несвязываю-

щими  $d$ -орбиталями металла и  $\pi$ -орбиталями фенильного кольца, что дает дополнительный энергетический выигрыш. В случае стерически менее благоприятного производного L, обладающего *цис*-вакансией,  $d_{\pi}, \pi_{\pi}$ -взаимодействие несущественно из-за экранирования несвязывающих  $d$ -орбиталей никеля объемистыми группами лиганда L. Такое чередование порядка координации мономеров в сочетании с *цис*-миграционным механизмом внедрения по связи Ni—R обеспечивает исключительную селективность содимеризации.

Другой вариант механизма чередования предложен в [1, 77, 78]. Предполагается, что порядок координации мономеров определяется числом вакансий в координационной сфере металла. При наличии одного свободного места легче координируется олефин, поскольку он является более основным, чем диен. При наличии двух вакансий более выгодной оказывается координация бидентатного диена. Этот механизм хорошо объясняет возможность образования чередующихся сополимеров бутадиена с  $\alpha$ -олефинами, но он едва ли реализуется при содимеризации олефинов, каждый из которых способен занимать лишь одно координационное место. По-видимому, в зависимости от природы металла, его лигандного окружения, валентного состояния и геометрии активного комплекса возможны оба варианта механизма чередования.

Наконец, следует указать, что на направление содимеризации очень сильно воздействует возможность дополнительного сопряжения любого типа. В случае пропилена большая вероятность осуществления  $\sigma, \pi$ -сопряжения в комплексе (X), по сравнению с (XI), является, по-видимому, основной причиной присоединения никеля к вторичному атому углерода (что противоречит правилу Марковникова), что приводит к преимущественному образованию 4-фенилпентена-2.



При наличии объемистых лигандов вероятность  $\sigma, \pi$ -сопряжения уменьшается, в результате чего в некоторых случаях возрастает доля присоединения никеля к первому углеродному атому и соответственно увеличивается содержание продукта присоединения по типу «хвост к хвосту» — 2-метил-3-фенилбутена-1 [27, 29, 30]. Такой же эффект, вероятно, имеет место и при димеризации пропилена, когда объемные фосфорсодержащие лиганды направляют процесс в сторону образования 2,3-диметилбутена-1 [4—7].

Систематические исследования [5, 6] показали, что влияние фосфинов на направление присоединения пропилена по связям Ni—C и Ni—H в значительной степени определяется стерическими факторами, поскольку из *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенных трифенилфосфинов увеличению выхода 2,3-диметилбутена-1 и уменьшению выходов гексенов способствуют лишь *орто*-замещенные соединения. В присутствии алифатических фосфинов с близкими донорными свойствами, содержащих в своем составе большие органические группы, никель на стадии присоединения пропилена к Ni—C образует связь преимущественно с первым углеродным атомом пропилена, а в отсутствие лигандов — со вторичным атомом углерода (C(2)).

Объяснение этому дано в работе [79]. Авторы предполагают, что в отсутствие стерических затруднений со стороны лигандов происходит обращение полярности двойной связи пропилена при его координации, в результате чего на C(2) появляется отрицательный заряд. Однако имеются данные, согласно которым присоединение пропилена к гидридным центрам никеля даже в присутствии фосфорсодержащих лигандов преимущественно идет в направлении Ni—C(2) (см. [5, 6]). Следовательно,

можно думать, что причина образования связи Ni—C(2) заключается не в обращении полярности двойной связи, а в выигрыше энергии за счет дополнительного сопряжения  $\sigma, \pi$ -,  $d_{\pi}p_{\pi}$ - или  $d_{\pi}p_{\pi}$ -типа. Если же такое взаимодействие блокируется объемными группами лиганда, то присоединение идет по правилу Марковникова, т. е. в направлении Ni—C(1). В целом присоединение протекает по  $S_ECi$ -механизму, когда оба атома углерода в координированной молекуле олефина несут частичный положительный заряд.

#### ЛИТЕРАТУРА

- ✓ 1. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982.
2. Kochi J. K. Organometallic Mechanisms and Catalysis. New York — London: Acad. Press, 1978.
3. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Наука, 1980.
- ✓ 4. Фельдблюм В. Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. М.: Химия, 1978.
5. Jolly P. W., Wilke G. The Organic Chemistry of Nickel. V. 2. N. Y.: Acad. Press, 1975.
6. Bogdanovic B.//Adv. Organomet. Chem. 1979. V. 11. P. 105.
- ✓ 7. Лефевр Ж., Шовзен И.//Аспекты гомогенного катализа. М.: Мир, 1973. С. 158.
8. Азизов А. Г., Ахмедов Д. Б., Алиев С. М.//Нефтехимия. 1984. Т. 24. С. 353.
9. Abraham M. N., Hill J. A.//J. Organometal. Chem. 1967. V. 7. N 1. P. 11.
10. Dewar M. J. S.//Bull. Soc. chim. France. 1951. V. 17. P. 71.
11. Chatt J., Duncanson L. A.//J. Chem. Soc. 1953. P. 2939.
12. Нюхольм Р. С.//Успехи химии. 1963. Т. 32. С. 354.
- ✓ 13. Муссеев И. И.//Комплексообразование в катализе. М.: Наука, 1968. С. 36.
- ✓ 14. Муссеев И. И.// $\pi$ -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М. Наука, 1970. С. 28.
15. Williams J. P., Wojcicki A.//Inorgan. Chem. 1977. V. 16. P. 3116.
16. Tatsumi K., Tsutsui M. J.//J. Mol. Catal. 1981. V. 13. P. 117.
17. Armstrong D. R., Perkins F. Q., Stewart J. J. P.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. P. 1972.
18. Tatsumi T., Yamaguchi K.//J. Mol. Catal. 1977. V. 2. P. 437.
19. Pearson R. G.//Acc. Chem. Res. 1971. V. 4. P. 152.
20. Редькина Л. И., Маковецкий К. Л., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.//Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. С. 397.
21. Makovetski K. L., Ostrovskaya Ja., Redkina L., Kershenbaum J. L.//Kinetics and Mechanism of Polyreactions. JUPAC Int. Symp. on Macromolecular Chemistry (Budapest, 1969). Preprints. Budapest. V. 2. P. 415.
22. Маковецкий К. Л. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1978.
23. Henrici-Olive G., Olive S., Schmidt E.//J. Organometal. Chem. 1972. V. 39. P. 201.
24. Азизов А. Г., Ахмедов Д. Б., Алиев С. М.//Нефтехимия. 1981. Т. 21. С. 191.
25. Азизов А. Г., Мамедалиев Г. А., Алиев С. М.//Азерб. хим. журн. 1978. № 2. С. 3.
26. Kawata M., Mazaya K., Mizazoki T., Ozaki A.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. P. 2003.
27. Азизов А. Г., Мамедов Х. З., Алиев С. М.//Нефтехимия. 1981. Т. 21. С. 74.
28. Азизов А. Г., Мамедов Х. З., Ахмедов Д. Б. и др.//II Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Тезисы докл. Горький, 1982. С. 369.
29. Азизов А. Г., Мамедов Х. З., Алиев С. М.//Нефтехимия. 1985. Т. 6. С. 780.
30. Азизов А. Г., Мамедов Х. З., Алиев С. М.//Вопросы нефтехимии. Сборник трудов. Вып. 15. Баку: Элм, 1986. С. 58.
31. Мамедалиев Г. А., Выршиков К. П., Азизов А. Г., Алиев С. М.//Азерб. хим. журн. 1976. № 6. С. 56.
32. Азизов А. Г., Мамедалиев Г. А., Алиев С. М.//Там же. 1977. № 2. С. 26.
- ✓ 33. Азизов А. Г., Мамедалиев Г. А., Алиев С. М.//Там же. 1979. № 5. С. 3.
- ✓ 34. Азизов А. Г., Ахмедов Д. Б., Мамедов Х. З.//Тезисы докл. Всесоюз. конф. молодых ученых-химиков «Современные проблемы физической химии». М., 1980. С. 8.
35. Азизов А. Г., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.//Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. С. 826.
36. Азизов А. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1970.
37. Азизов А. Г., Насиров Ф. А., Алиев В. С. Деп. в ВИНТИ. 1984. № 3495-84 деп.; РЖХим. 1984, 17С243 деп.
38. Азизов А. Г., Насиров Ф. А., Алиев В. С.//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29 А. С. 388.
39. Берсукер И. Б.//Строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1971. С. 133.
40. Алиев В. С., Азизов А. Г., Насиров Ф. А., Исмаилов Т.//Тезисы докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Л., 1984. Т. 3. С. 87.
41. Азизов А. Г., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А.//Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. С. 582.
42. Азизов А. Г.//Там же. 1982. Т. 265. С. 362.
43. Anzais S., Onishi A., Saegusa T., Furukawa J.//Kogyo Kagaku Zasshi. 1959. V. 72. P. 2058.

44. Komatsu K. E., Okuya E., Nishiyama S., Hiroja J.//Ibid. 1971. V. 74. P. 2529; C. A. 1972. V. 76. P. 1008.
45. Matsuzake K., Yasukawa T.//J. Polym. Sci. A. 1967. V. 15. P. 522; РЖХим. 1968, 15С119.
46. Пат. 1492544 Франция//С. А. 1968. V. 69, 10937.
47. Пат. 4984(67) Япония//С. А. 1972. V. 67, 65235.
48. Заявка 2164515 ФРГ//С. А. 1972. V. 77, 127717.
49. Заявка 2030561 Франция//С. А. 1972. V. 76, 127751.
50. Заявка 2017316 ФРГ//С. А. 1971. V. 74, 4454.
51. Пат. 1377675 Франция//С. А. 1965. V. 62, 13357.
52. Пат. 534251 Бельгия//С. А. 1964. V. 61, 739.
53. Пат. 3684789 США//С. А. 1971. V. 74, 4454.
54. Пат. 7225866 Япония//С. А. 1973. V. 78, 16803.
55. Пат. 7211811 Япония//С. А. 1972. V. 77, 89579.
56. Мазурек В. В.//Полимеризация под действием соединений переходных металлов. Л.: Наука, 1974. С. 233.
57. Yamamoto A.//Kobunshi. 1970. V. 19. P. 765.
58. Yamamoto T., Yamamoto A., Ykeda S.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 1104; C. A. 1972. V. 77, 610227.
59. Taube R.//Z. chem. 1975. B. 15. № 11. S. 426.
60. Веденеев В. И. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1962.
- ✓ 61. Rappe A. K., Goddard W. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3966.
62. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводов. М.: Мир, 1972.
63. Traylor T. G., Berwin H. J., Jenkunica J., Hall M. L.//Pure Appl. Chem. 1972. V. 30. P. 599.
64. Азизов А. Г., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгопоск Б. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1969. Т. 11. С. 746.
65. Мишина Е. А., Махина Т. К., Харькова Е. М., Бондаренко Я. М.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25. А. С. 1944.
66. Harrold Y. F., Wallace L. R.//Macromolecules. 1969. V. 2. P. 449.
67. Азизов А. Г., Насиров Ф. А., Алиев В. С.//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 397.
68. Hadjindreon P., Yulemont M., Teyssie Ph.//Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2455.
69. Keim W., Behr A., Kraus G.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 251. P. 377.
70. Keim W., Kowaldt F. H., Goddard R.//Angew. Chem. 1978. B. 90. S. 493.
71. Freitas E. R., Gum C. R.//Eng. Progress. 1979. V. 25. P. 73.
72. Keim W., Hoffman B., Lodewick R. et al.//J. Mol. Catal. 1979. V. 6. P. 79.
73. Bogdanovic B., Henc B., Karmann H. G., Nussel H. G.//Ind. Eng. Chem. 1970. V. 62. P. 34.
74. Tolmann C. A.//Chem. Soc. Rev. 1972. V. 1. P. 337.
75. Braterman P. S., Cross R. J.//Ibid. 1973. V. 2. N 2. P. 2.
76. Масрепс К.//Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. С. 37.
77. Furukawa J., Hirai R.//J. Polym. Sci. 1969. V. 7. P. 671.
78. Furukawa J., Amano H.//Ibid. 1972. A. V. 10. P. 681.
79. Henrici-Olive G., Olive S.//Top. Current Chem. 1976. V. 67. P. 10.

Институт нефтехимических процессов  
им. Ю. Г. Мамадалиева АН АзССР, Баку