

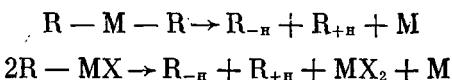
УДК 678.7 : 541.128

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ
И МЕХАНИЗМ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ

Б. А. Долгоплоск

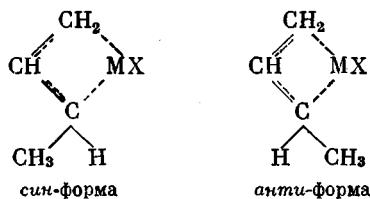
Полимеризация под влиянием π -аллильных комплексов
переходных металлов

Хорошо известно, что алкильные производные переходных металлов весьма нестойки и легко разлагаются в момент образования [1].



Более высокая стабильность π -аллильных комплексов обусловлена донорно-дативным взаимодействием, в котором принимают участие π -электроны двойной связи и неподеленные d -электроны переходного металла [2, 3].

π -Аллильные производные переходных металлов представляют особый интерес для изучения тонких особенностей процесса полимеризации, так как их можно рассматривать как соединения, моделирующие структуру активных центров растущих цепей



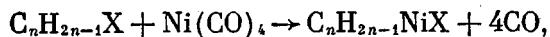
Син- и *анти*-формы π -аллильного комплекса могут быть рассмотрены как заготовки для образования соответственно *транс*- и *цис*-конфигураций звеньев в полимерной цепи. Стереорегулирующий эффект действия подобных систем при полимеризации может определяться как природой и валентным состоянием переходного металла, так и природой находящихся при нем лигандов.

В настоящем разделе освещаются итоги проведенных экспериментальных исследований по изучению эффективности и стереоспецифичности действия π -аллильных комплексов ряда переходных металлов в процессе полимеризации диенов, позволившие наметить подходы к рассмотрению механизма стереорегулирования. В качестве катализаторов использованы как поли- π -аллильные соединения переходных металлов, содержащие у атома металла только π -аллильные группировки $[(\pi-C_nH_{2n-1})mM]$, так и соединения типа $(\pi-C_nH_{2n-1})MX$, где X — галоиды или другие электроотрицательные группы, а $C_nH_{2n-1} = C_3H_5$ и C_4H_7 . Поли- π -аллильные соединения получали из алкилмагнийгалогенидов и безводных галогенидов переходных ме-

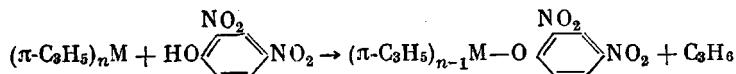
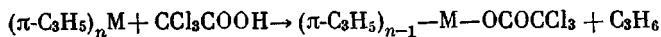
таллов в эфирной среде [3]



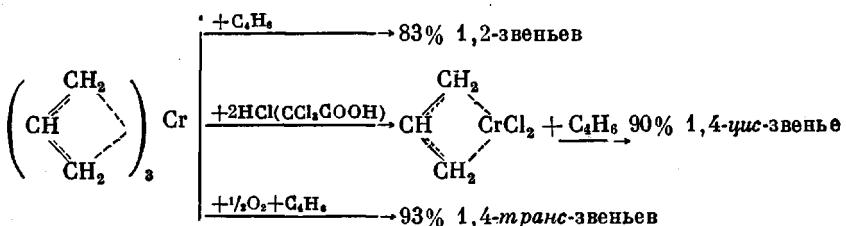
Аллил(кротил)никельгалогениды получали из алкенилгалогенидов и тетракарбонила никеля [4]



где X — хлор, бром, иод. Комплексы типа $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_n\text{MX}_n$ получали взаимодействием поли- π -аллильных комплексов с соответствующими кислотами, фенолами и др. [5—7]



Стереоспецифичность действия π -аллильных соединений хрома и некоторые закономерности процесса полимеризации. На примере π -аллильных комплексов хрома показано, что на одном и том же переходном металле, в зависимости от природы связанных с ним лигандов, могут быть реализованы все возможные структуры с сохранением высокой стереоспецифичности действия [5—8]



CrO_3 на алюмосиликате $+ \text{C}_4\text{H}_6$ 99% транс-звеньев [9].

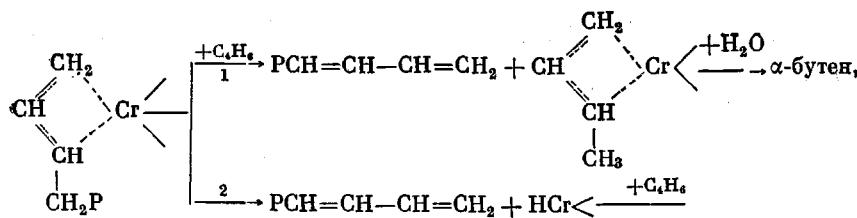
Трис-аллил(кротил)хром является стереоспецифическим катализатором образования кристаллического 1,2-полибутадиена [8]. При частичном вытеснении аллильных групп анионами хлора или трихлорацетата система становится стереоспецифичной для цис-полимеризации [5, 6]. Введение в систему кислорода в количестве 1 атома на 1 моль трис-аллилхрома приводит к образованию катализатора, стереоспецифичного для транс-формирования звеньев [8]. Стереоспецифичность действия последней системы совпадает с действием известной хромокисной системы [9].

Каталитический эффект при полимеризации олефинов под влиянием хромокисного катализатора обычно связывают с наличием в системе ионов Cr^{5+} [10]. Приведенные выше данные указывают, что, по крайней мере применительно к 1,2- и цис-полимеризации бутадиена, катализ обусловлен наличием хрома в более восстановленном состоянии, чем Cr^{3+} .

При изучении основных закономерностей полимеризации под влиянием $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ установлено, что в реакции роста фронтально участвуют все аллильные группы [11].

После разложения водой на разных стадиях полимеризации в газообразных продуктах наряду с пропиленом обнаруживается α -бутилен в количестве $\approx 10\%$ от исходных C_3H_5 -групп.

Образование бутилена может быть обусловлено только реакциями передачи цепи, протекающими с участием мономера (реакция 1) или в результате спонтанного распада (реакция 2)



где Р — полимерная цепь.

Обе реакции ведут к возникновению на конце полимерной цепи сопряженной системы двойных связей, что доказано по реакции Дильса [11]. Возможность протекания реакции по пути 2 экспериментально доказана на примере гидридов переходных металлов, способных генерировать π -аллильный комплекс после присоединения диена [12]. Образование $\sim 10\%$ бутенов согласуется с низкой средней степенью полимеризации в данной системе. Образование α -бутена, а не β -бутенов, указывает на то, что разрушение π -аллильного комплекса под влиянием воды находится в аналогии с элементарными актами в процессе полимеризации, приводящими к обра-

Таблица 1
Степень окисления переходного металла и стереоспецифичность действия систем при полимеризации бутадиена

Катализатор	Число электронов на внешних орбитах	Содержание звеньев, %			Литературная ссылка
		1,4-цис	1,4-транс	1,2-	
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Cr}$	15	0	19	81	[8]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Cr} + 2\text{HCl}$	11	90	5,5	4,5	[5]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Cr} + \text{CCl}_3\text{COOH}$	—	93	4	3	[6]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Nb}$	14	0	0	100	[5]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Nb} + \text{HCl}$	12	91	5,5	4,5	[5]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Ni}$	16	Циклодекатриен			[13]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{NiCl}$	14	91	5	4	[14]
$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiOCOCCl}_3$	14	95	4	1	[6]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Co}$	18	Олигомеры			[5]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Co} + 2\text{HCl}$	13—14	91,5	1,5	7	[5]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{-}_4\text{Ti}$	—	0	17	83	[8]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{-}_4\text{Ti} + \text{TiI}_4$	—	88,5	7,5	4	[8]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Rh}$	—	0	94	6	[5]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{Mo} + \text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	—	0	0,5	99,5	[15]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{Mo} + \text{хлоранил}$	—	6,5	16,5	77	[15]
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W} + \text{HCl}$	—	—	8	92	[16]
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	—	—	5	95	[16]
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W} + \text{CCl}_3\text{COOH}$	—	—	13,5	86,5	[16]

зованию 1,2-звеньев. Процесс полимеризации протекает эффективно в области температур 20—50°.

Степень окисления переходного металла и стереоспецифичность действия. Установленный на примере *трис*-аллилхрома факт зависимости стереоспецифичности действия от природы окружающих металлов лигандов является общим для большинства переходных металлов. Это положение иллюстрируется рядом примеров, приведенных в табл. 1. *Трис*- π -аллильные комплексы хрома, ниобия и титана являются катализаторами 1,2-полимеризации бутадиена, а *бис*- π -аллилникель и *трис*- π -аллилкобальт — катализаторами олигомеризации. Продукты взаимодействия этих соединений с растворами безводных кислот являются катализаторами 1,4-цис-полимеризации бутадиена. В ходе взаимодействия указанных полиаллильных соединений с кислотами выделяется 1 моль олефина на 1 моль кислоты



Хотя химический эквивалент переходного металла не изменяется при переходе от полиаллильных соединений переходных металлов к соответствующим производным, замена π -аллильной группы на остаток кислоты повышает степень окисления переходного металла, что можно иллюстрировать числом электронов во внешних орбитах металла, рассчитанным для мономерной формы комплекса.

Тетра- π -кротилмolibден становится активным для полимеризации в присутствии электроноакцепторных соединений (хлоранил, хлорангидрид

Таблица 2

Влияние природы аниона на стереоспецифичность действия при полимеризации бутадиена

Катализатор	Содержание звеньев, %			Литературная ссылка
	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>	1,2-	
C_3H_5NiI }	0	97	3	[14]
C_4H_7NiI }				
C_4N_2NiCl	91	5	4	[14, 17]
$C_3H_5NiOCOCH_2Cl$	92	6	2	[6]
$C_3H_5NiOCOCHCl_2$	93	5	2	[6]
$C_3H_5NiOCOCCl_3$	94	4	2	[6, 18]
				
C_3H_5NiO 	93	5	2	[18]
$C_3H_5NiOSO_2C_6H_4CH_3$	50	47	3	[8, 18]
				
C_3H_5NiO 	0	97	3	[18]

трихлоруксусной кислоты и др.), а образующийся полимер в основном состоит из 1,2-звеньев [15].

Аналогичные результаты были получены под влиянием π -аллильных соединений вольфрама, содержащих атомы галоидов или другие электроотрицательные группы непосредственно у переходного металла [16].

Под влиянием указанных соединений молибдена и вольфрама образуется высокомолекулярный 1,2-полибутадиен ($[\eta] = 5-7$).

Таким образом, полученные результаты показывают, что стереоспецифичность действия π -аллильных комплексов в процессе полимеризации находится в прямой связи со степенью окисления переходного металла. Наиболее «восстановленные» формы переходного металла (поли- π -аллильные комплексы) ведут к 1,2-стереорегулированию, наиболее «окисленные» — к *цис*-стереорегулированию. Исключением является *трист*-кротилородий, который и в углеводородных растворах ведет к образованию *транс*-полимера.

Влияние природы аниона. Природа аниона, связанного с переходным металлом в π -аллильном комплексе, оказывает существенное влияние на стереоспецифичность действия и активность системы. Это явление наиболее подробно изучено на примере π -аллильных комплексов никеля общей формулы $C_nH_{2n-1}NiX$, где X — галоид, анион галоидированной карбоновой кислоты, производных фенола, арилсульфокислоты и др.

В табл. 2 приведены данные по микроструктуре полибутадиена, полученного в присутствии различных комплексов. В тех случаях, когда π - C_3H_5 связан с остатком моно-, ди- или трихлоруксусной кислоты или динитрофенола, образующийся полибутадиен содержит свыше 90% 1,4-*цис*-звеньев; если же X — иод или трибромфенол — получается 1,4-*транс*-полибутадиен. При использовании π -аллилникельтолуолсульфоната образуется полимер, по-видимому, с чередующимися *цис*-*транс*-звеньями.

Следует отметить, что π - C_3H_5NiCl сам по себе очень мало активен для полимеризации (выход полимера при 50° за 20—40 час. обычно не превышает нескольких процентов), и данные по микроструктуре цепи в этом

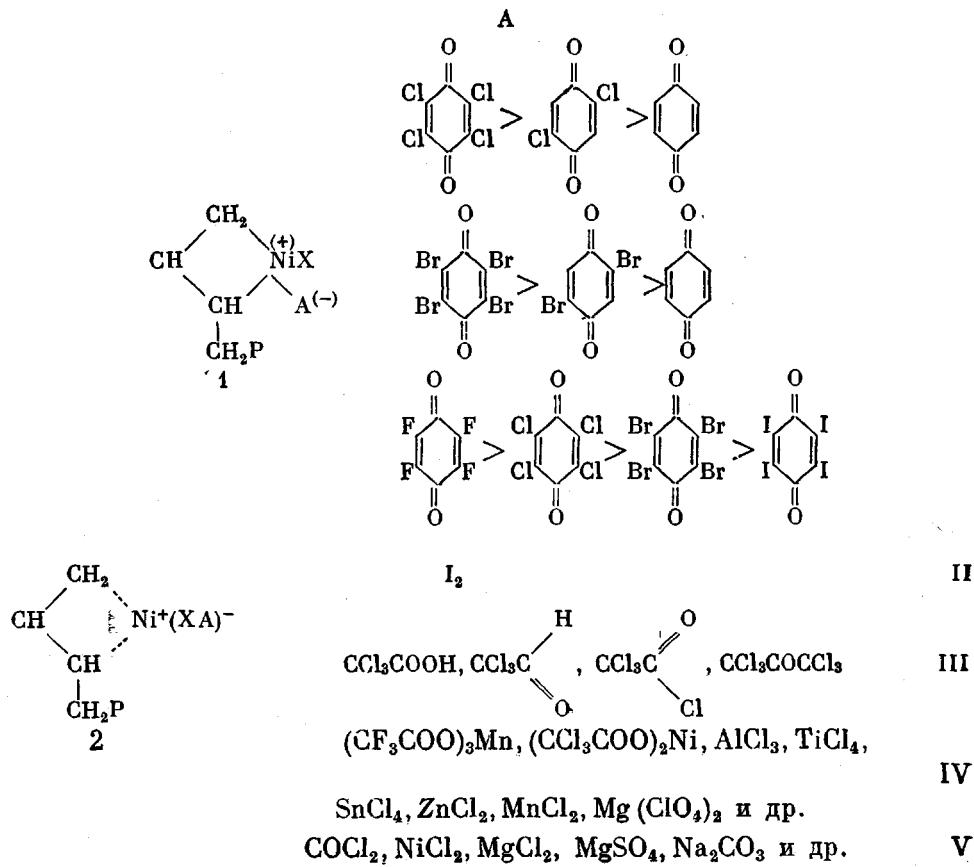
случае нельзя считать достаточно надежными в связи с возможным влиянием примесей. Некоторые из последних, например NiCl_2 приводят к цис-полимеризации [19], другие, например примеси воды, приводят к транс-полимеризации [20]. Возможно поэтому результаты, полученные разными авторами по микроструктуре цепи для данной системы, расходятся между собой [14, 17, 21].

Эффективность систем для полимеризации повышается при переходе к брому и далее к иоду. Еще более эффективны системы с другими анионами, в частности с трихлорацетатным, которые осуществляют процесс полимеризации с достаточно большой скоростью при 50° . На примере π -аллилникельтолуолсульфоната показано, что при $20-50^\circ$ протекает реакция диспропорционирования, приводящая к образованию бис- π -аллилникеля [7]



Таким образом, в определенных условиях в системе могут реализоваться два активных центра с различной стереоспецифичностью действия. Исходный активный центр ведет к полимеризации, а бис- π -аллилникель — к циклической тримеризации бутадиена.

Катализ под влиянием комплексов с переносом заряда (КПЗ) или аниона. π -Аллильные комплексы никеля мало эффективны как катализаторы полимеризации диенов. Реакция резко ускоряется в присутствии электроноакцепторных соединений, способных комплексоваться с димерной и мономерной формой π -аллилникельгалогенидов. Применительно к мономерной форме π -аллильного комплекса влияние электроноакцепторов А схематически может быть изображенено следующим образом



В комплексах 1 и 2, возникающих в результате переноса заряда 1 или образования ионной пары 2, имеет место повышение положительного заряда на атоме переходного металла.

К группе I электроноакцепторов, образующих КПЗ, следует отнести галоидпроизводные хинонов, причем эффективность их действия падает по мере уменьшения содержания галоидов, что находится в соответствии с падением потенциала полуволны присоединения первого электрона [22]. Уменьшение эффективности действия в ряду фторанил — хлоранил — броманил — иоданил [23], по-видимому, связано только с возрастанием стерических затруднений для образования комплекса. Весьма эффективен при низких температурах также молекулярный иод, электроноакцепторные свойства которого хорошо известны. Очень эффективными оказались соединения группы III, впервые примененные в КПЗ [24, 25]. Образование КПЗ для указанной группы соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии по смещению частоты колебаний карбонильных групп [26]. Следует отметить наличие симметрии между величиной смещения частоты колебания карбонильной группы и эффективностью действия в процессе полимеризации. Соединения, приведенные в группе IV, являются типичными кислотами Льюиса, и они, по-видимому, могут давать комплексы обоих типов (1 и 2). Соединения, приведенные в группах I—IV, обеспечивают быстрое проведение процесса полимеризации в пределах температур от -15 до 30° . Разнообразные соли, перечисленные в группе V, эффективны при 50° .

При добавлении к раствору π -аллил(кротил)никельгалогенида электроноакцепторов через некоторое время выпадает осадок, который, однако, после введения бутадиена переходит в раствор, и процесс полимеризации становится гомогенным. Изучение состава выпадающих в отсутствие мономера комплексов показало, что в большинстве случаев комплекс возникает из димера π -аллилникельгалогенида и одной молекулы электроноакцептора — четыреххлористого титана [27], хлоранила [23], трихлорацетата никеля [28]. Однако в связи с тем, что максимальная скорость полимеризации достигается при соотношении $(C_6H_5NiCl)_2 : A \sim 1 : 2$ [27, 28], можно полагать, что после присоединения бутадиена, по-видимому, образуется активный центр, содержащий мономерную форму π -аллильного комплекса никеля.

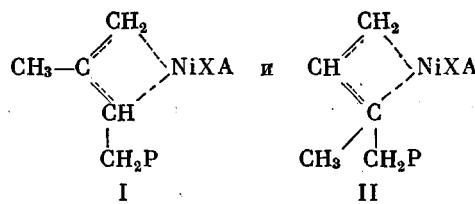
Bis-цикlopентадиениникель в присутствии кислот Льюиса столь же стереоспецичен для полимеризации, как соответствующие π -аллильные комплексы [29, 30].

Введение электроноакцепторных соединений приводит не только к ускорению процесса полимеризации, но и к повышению стереоспецифичности действия в отношении формирования *цис*-звеньев, содержание которых в полимере в отдельных случаях достигает 98 %. Весьма интересным является тот факт, что под влиянием электроноакцепторов наблюдается обращение стереоспецифического действия. Так, под влиянием π -аллил(кротил)-никелиодида образуется кристаллический 1,4-*транс*-полибутадиен, а также система в присутствии электроноакцепторов становится стереоспецифичной для *цис*-полимеризации [31] (табл. 3).

Обратное действие оказывают электронодонорные примеси, которые наряду с уменьшением скорости полимеризации осуществляют сдвиг в сторону формирования *транс*-звеньев [20]. В присутствии воды наблюдается полное обращение стереоспецифичности действия (образуется кристаллический *транс*-полибутадиен). Приведенные примеры иллюстрируют решающую роль электронного состояния переходного металла в характере стереорегулирования.

При полимеризации изопрена под влиянием комплексов π -аллилникельхлорида с различными электроноакцепторами образуется полимер, содержащий 35—53 % 1,4-*цис*-звеньев, 27—52 % 1,4-*транс*-звеньев и 11—20 % 3,4-звеньев [32]. Отсутствие 1,2-звеньев указывает, что из двух возможных

структур л-аллильного активного центра



в процессе полимеризации реализуется только структура I. В присутствии π -аллилникельиодида получается кристаллический *транс*-полизопрен [33].

Изучение кинетики полимеризации под влиянием π -аллильных активных центров и некоторых реакций в модельных системах. Как отмечалось выше, при добавлении мономера все указанные катализитические комплексы переходят в раствор, и процесс становится гомогенным. Реакция характеризуется периодом стационарной скорости, продолжительность которого

Таблица 3

Обращение стереоспецифичности действия π -кротилникельиодида под влиянием электроноакцепторов (A)

A	Мольное соотношение Ni : A	Температура полимеризации, °C	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	Содержание звеньев, %		Литературная ссылка
					1,4-чис	1,4-транс	
Без акцептора	—	20	49	21	0	95	[14, 31]
$\text{CCl}_3\text{C}(\text{H})=\text{O}$	1 : 2	-15	6	28	95	4	[31]
$\text{CCl}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{O}$	1 : 2	-15	6	41	94	4	[31]
$\text{O}=\text{C}(\text{F})=\text{C}(\text{F})=\text{O}$	2 : 1	-15	1,5	15	97	2	[23]
$\text{CCl}_3\text{COCCl}_3$	1 : 1	-15	3,5	20	92	5	[31]
I_2	2 : 1	-15	48	14	84	15	[31]
SnI_4	1 : 1	-15	1	13	85	13	[31]

определяется природой электроноакцептора. В табл. 4 приведены важнейшие итоги кинетических исследований.

В отсутствие электроноакцепторных соединений π -аллилникельгалогениды находятся в димерном состоянии. Найденные зависимости указывают на то, что полимеризация протекает с участием мономерной формы комплекса [21]. Суммарная энергия активации существенно снижается в присутствии электроноакцепторов, достигая значения ~ 6 ккал/моль. Приведенные кинетические зависимости и установление оптимальных для полимеризации соотношений Ni — акцептор позволили прийти к выводу, что катализитический комплекс в стадии роста в основном находится в мономерном состоянии.

В большинстве изученных систем [11, 35, 36] осуществляется реакция переноса цепи с участием мономера по механизму, приведенному выше для *трис*-аллилхрома. Однако в отличие от последнего, в случае π -аллильных соединений никеля полимеризация сопровождается образованием высокомолекулярных полимеров с широким молекулярно-весовым распределением.

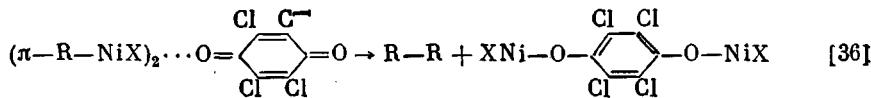
Таблица 4

Кинетические характеристики полимеризации бутадиена в присутствии π -аллильных комплексов

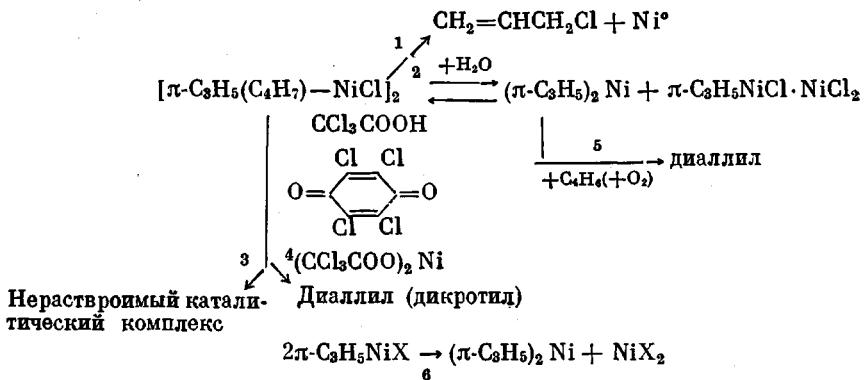
Состав комплекса	$E_{\text{акт.}}$, ккал/моль	Кинетические зависимости *	Литературная ссылка
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiX})_2$; X = Cl, Br, I	16	$v = k[\text{C}]^{0.5}[\text{M}]$	[21]
$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiOCOCCl}_3$	11	$v = k[\text{C}][\text{M}]^{1.5}$	[18]
$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}$ — бензохинон	13	—	[34]
$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}$ — дихлорхинон	8	—	[34]
$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}$ — фторанил	6	—	[34]
$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}$ — хлоранил	6	$v = k[\text{C}][\text{M}]$	[34]
$\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}$ — $(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Ni}$	6	$v = k[\text{C}][\text{M}]$	[28]
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$	19	$v = k[\text{C}]^2[\text{M}]^0$	[11]

* v — скорость полимеризации; [C] — концентрация Ni; [M] — концентрация мономера.

ем ($M_w/M_n \approx 3$) [37]. Кинетическими исследованиями было показано, что наряду с реакцией переноса цепи в случае хлоранила в ходе реакции имеет место гибель активных центров за счет разрушения π -аллильного комплекса, по-видимому, по суммарной схеме:



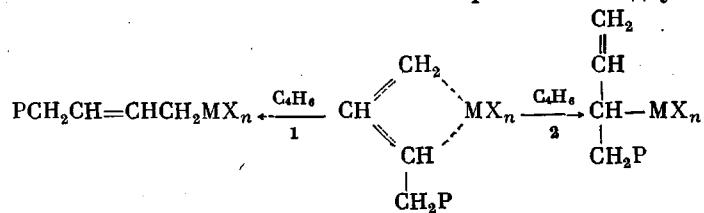
Для понимания природы процессов, протекающих в стадиях формирования катализического комплекса и полимеризации, представлялось весьма важным изучить некоторые реакции π -аллильных комплексов в модельных системах. Ниже приводится схема важнейших изученных реакций



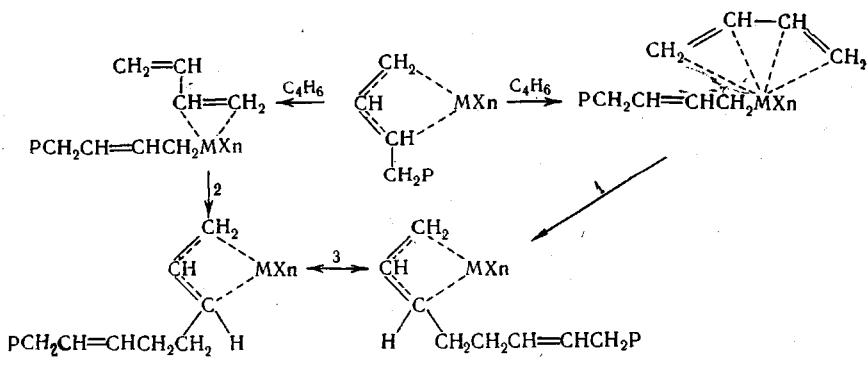
Спонтанный распад π -аллилницильхлорида (реакция 1) протекает при обычной температуре с очень малой скоростью. В присутствии воды или тетрагидрофурана (реакция 2) устанавливается равновесие, которому соответствует малое содержание бис- π -аллилнициля в системе [38]. Однако, если сместить равновесие отгонкой в вакууме бис- π -аллилнициля, то реакция количественно протекает по указанному уравнению, и в кубовой части остается комплекс π -аллилницильхлорида с хлористым никелем [38]. На примере π -кротилиницильхлорида было показано, что при добавлении электроноакцепторов (реакция 4) в первый момент часть кротилиницильгалогенида разрушается за счет вытеснения из координационной сферы дикротила [39, 40]. Количество выделившегося дикротила, зависящее от природы акцептора и растворителя, увеличивается при переходе от алифатического

растворителя к более электронодонорным растворителям — толуолу и кислоте [39]. Образующийся одновременно нерастворимый комплекс не разрушается и сохраняет свою активность длительное время. Реакция 5 иллюстрирует вытеснение диаллила из бис- π -аллилникеля под влиянием кислорода и других соединений [38]. Как известно [41], аналогичная реакция вытеснения диаллила протекает под влиянием диенов в стадии инициирования процесса олигомеризации (образование активного «голого» никеля). Реакция 6 особенно легко протекает в тех случаях, когда у никеля содержатся более сложные анионы, например остаток сульфокислоты [42]. Реакции 2, 4 и 6 иллюстрируют принципиальную возможность гибели активных центров в процессе координационной полимеризации по бимолекулярному механизму.

О механизме стереорегулирования при полимеризации диенов под влиянием π -аллильных систем. Представлялось прежде всего необходимым выяснить, играет ли роль конечное звено в матричном эффекте действия системы, т. е. влияет ли структура конечного звена в π -аллильном активном центре на структуру последующего звена, образующегося при вхождении бутадиена в π -аллильный комплекс. Методом гидрогенолиза π -кротиленникельхлорида [43] показано, что при этом образуется 97 % *транс*- β -бутина, в то время как при полимеризации на этом комплексе образуется *цикло*-полибутадиен. Этот факт, а также возможность получения в определенных условиях полибутадиена со статистически распределенными *цикло*- и *транс*-звеньями указывают на то, что структура конечного звена не оказывает определяющего влияния в самом процессе стереорегулирования. Естественно ожидать, что вхождение диена в состав комплекса должна предшествовать стадия разрушения π -аллильной системы с возникновением δ -связи С—М. Последнее представляется наиболее вероятным в состоянии координации переходного металла с электронодонорным компонентом — мономером. Разрушение π -аллильного комплекса может протекать по двум связям:



Путь 1 ведет к формированию 1,4-звеньев, путь 2 — к формированию 1,2-звеньев. Принципиальная возможность разрушения π -аллильных комплексов по пути 2 подтверждается тем, что при разрушении π -кротиленовых производных хрома и никеля водным раствором кислоты выделяется в основном α -бутил [11, 28]. Механизм формирования *цикло*- и *транс*-структур рассмотрен, исходя из решающей роли характера координации мономера на активном центре [44—47]



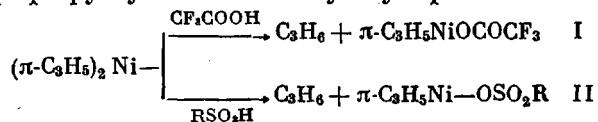
Син-конфигурация

Анти-конфигурация

Если координация диена на переходном металле осуществляется обеими двойными связями (присоединное состояние мономера), то при вхождении его в цепь реализуется анти-конфигурация активного центра (путь 1). При дальнейшем вытеснении анти- π -аллильного звена в полимерную цепь реализуется цис-звено. Если координация мономера осуществляется одной двойной связью (путь 2), то диен приобретает термодинамически наиболее вероятное транссоидное состояние, а регенерируемый π -аллильный активный центр после вхождения диена в цепь должен поэтому иметь син-конфигурацию. При последующем разрушении комплекса под влиянием координирующего мономера син- π -аллильное звено реализуется в виде транс-звена цепи. Путь 3 указывает на принципиальную возможность син-антиизомеризации под влиянием электроноакцепторных компонентов, однако он экспериментально пока не доказан.

Таким образом, процесс полимеризации протекает через последовательные стадии разрушения π -аллильного комплекса под влиянием координирующегося мономера и регенерации π -аллильного комплекса после вхождения мономера в цепь. Предлагаемая схема намечает только подходы к рассмотрению механизма стереорегулирования и нуждается в прямом экспериментальном подтверждении.

Эквибинарная полимеризация. Недавно было сообщено о получении эквибинарных полидиенов — необычных полимеров 1,3-диенов, содержащих строго чередующиеся звенья двух различных типов. В работе [48] был получен эквибинарный 1,4-цис-3,4-полизопрен под влиянием катализической системы $\text{CoX}_2 - \text{RMgX} - \text{CH}_3\text{OH}$. Те же исследователи получили и эквибинарный 1,4-цис-1,4-транс-полибутидан при использовании катализатора, образованного при взаимодействии π -олефиновых комплексов нульвалентного никеля с трифтормуксусной кислотой [49]. При эквимолекулярном отношении никеля и кислоты катализатор стереоспецичен для 1,4-цис-полимеризации бутадиена, но при добавлении 2–50-кратного избытка трифтормуксусной кислоты образуется полимер с равным количеством 1,4-цис- и 1,4-транс-звеньев. Аналогичные результаты были получены другими авторами на основе π -аллильных комплексов никеля, содержащих в качестве лигандов трифторацетатные и сульфонатные анионы [50, 51]. Последние были получены взаимодействием бис- π -аллил- или бис- π -кротилникеля с трифтормуксусной или n -толуолсульфокислотой



Система I сохраняет активность для полимеризации при дополнительном введении значительного избытка трифтормуксусной кислоты; система II разрушается в избытке сульфокислоты с выделением пропилена. В табл. 5 приведены данные по микроструктуре образующихся полимеров.

Наличие значительных количеств транс-звеньев ($> 20\%$) в полибутидане, полученном при эквимолекулярном отношении CF_3COOH и бис- π -аллилникеля, по-видимому, связано с тем, что в связи с частичным разрушением последнего катализатор содержал некоторый избыток трифтормуксусной кислоты. Как было показано [50], действие трифтормуксусной кислоты весьма специфично. При добавлении к $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3$, других электроноакцепторов (трихлоркусской кислоты, трихлорацетата никеля, хлоранила) образуется полимер, содержащий $> 90\%$ цис-звеньев. При добавлении трифтормуксусной кислоты к π -аллил- NiX , где X — Cl, I или трихлорацетатный анион, также не наблюдается тенденции к образованию эквибинарного полимера. Механизм последовательного формирования разных типов структур был рассмотрен, исходя из возможности кооперативных эффектов в стадиях координации мономера и полимеризации [50].

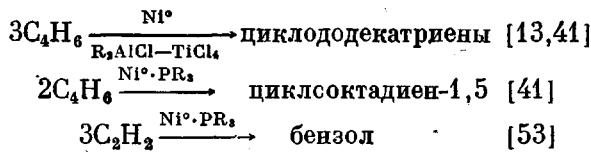
Такие процессы характерны для циклической олигомеризации диенов

Таблица 5

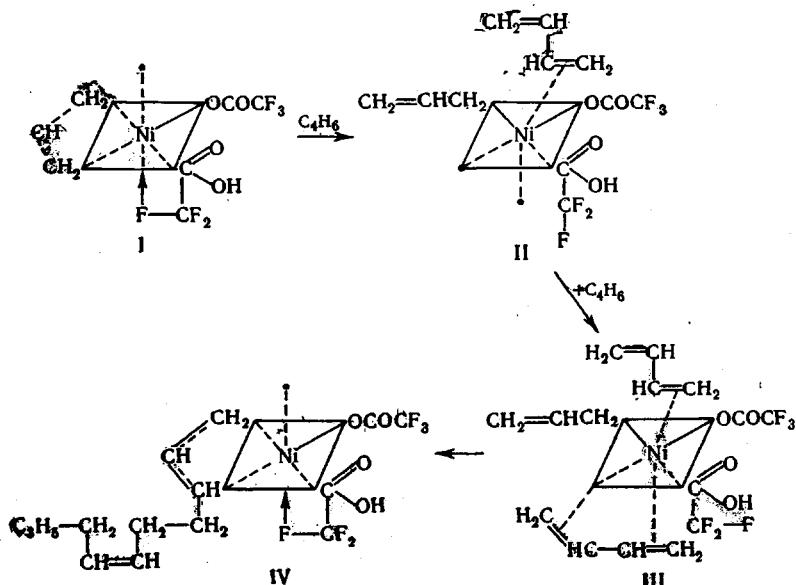
Микроструктура полимеров бутадиена

Катализитическая система	Микроструктура полибутадиена			Литературная ссылка
	1,4-цис	1,4-транс	1,2-	
$\text{Ni}^{\circ} + 1 \text{CF}_3\text{COOH}$	91	4	5	[52]
$\text{Ni}^{\circ} + 5 \text{CF}_3\text{COOH}$	~50	~50	<0,5	[49]
$\text{Ni}^{\circ} + 50 \text{CF}_3\text{COOH}$	~50	~50	<0,5	[49]
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni} + 1 \text{CF}_3\text{COOH}$	71	28	1	
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni} + 2 \text{CF}_3\text{COOH}$	48	50,5	1,5	[50, 51]
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni} + 11 \text{CF}_3\text{COOH}$	47	52	1	
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni} + 1 \text{CF}_3\text{COOH}$	77,5	21,5	1	
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni} + 2 \text{CF}_3\text{COOH}$	52,5	46,5	1	[50, 51]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni} + 11 \text{CF}_3\text{COOH}$	51	48	1	
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni} + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	50,5	48	1,5	[50, 51]

или ацетиленов, когда на одном центре (атоме переходного металла) координируются несколько молекул мономера с последующим внутриструктурным преобразованием их в единую циклическую систему



В отличие от циклоолигомеризации, для линейной полимеризации диенов необходимо присутствие в комплексе δ -связи $M-C$, возникающей из π -аллильного комплекса в стадии координации мономера. Если в таком комплексе у атома переходного металла координируются две молекулы мономера, первая — двумя двойными связями, а вторая — одной двойной связью, то при одновременном или последовательном вхождении их в цепь получается полимер с чередующимися *цис-транс*-звеньями. Применительно к системе $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ возможный механизм образования экививарного полимера был представлен следующим образом [50, 51]

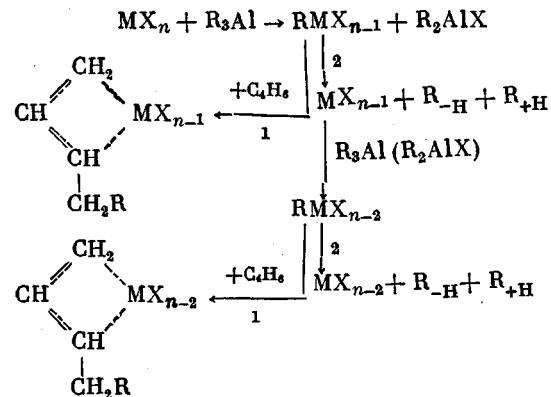


В состоянии I реализуется слабая донорно-акцепторная связь атома фтора координированной кислоты с никелем. Молекула бутадиена занимает свободную вершину октаэдра, вызывая переход π -аллильной группы в δ -форму (состояние II). При этом нарушается связь $F \rightarrow Ni$, и вторая молекула бутадиена получает возможность координироваться двумя двойными связями (III). После последовательного внедрения обеих молекул диена регенерируется π -аллильный активный центр (IV), в котором содержится *цикло*-бутадиеновое звено и *син*- π -кротильное звено (или *транс*-бутадиеновое звено и *анти*- π -кротильное звено). Повторение этих стадий должно приводить к образованию полимера с чередующимися *цикло*- и *транс*-звеньями в цепи.

Образование эквибиарного полибутадиена в сульфатных производных, возможно, связано с тем, что анион сульфокислоты может занимать два координационных положения в никелевом комплексе [50, 51].

Предлагаемый механизм экспериментально не обоснован и его можно рассматривать только как иллюстрацию возможного подхода для рассмотрения связи между структурой каталитического комплекса и стереоспецифичностью его действия. Эквибиарная стереоспецифическая полимеризация приводит к новым типам полимеров, которые должны существенно отличаться по комплексу свойств от обычных стереорегулярных полимеров, содержащих только один тип повторяющихся звеньев. В последнее время было показано, что при сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом под влиянием системы $RAlCl_3 - VOCl_3$ образуется чередующийся сополимер с *транс*-бутадиеновыми и акрилонитрильными звеньями [54]. Чередующийся сополимер бутадиена с пропиленом был получен на основе каталитической системы триалкилалюминий — ацетилацетонат ванадия [55].

Катализитические системы, в которых π -аллильные комплексы генерируются в процессе полимеризации. Циглеровские системы. Факторы, приводящие к стабилизации металлоорганических соединений переходных металлов (активных центров) при полимеризации олефинов, представляются пока недостаточно ясными. В случае диенов наиболее очевидно, что стабилизирующим фактором является π -аллильная координация конечного звена растущей полимерной цепи в активном центре. Алкилирование переходного металла создает необходимые условия для образования π -аллильных систем [45]



Образующиеся в отсутствие мономера лабильные алкильные производные переходных металлов разлагаются с выделением восстановленных солей металлов и продуктов диспропорционирования (R_{-H} и R_{+H}) (реакция 2). К наименее стабильным из числа применяемых циглеровских катализаторов следует отнести алкильные производные никеля и кобальта; в отсутствие мономера восстановление протекает до металлического состояния. В присутствии диена в случае солей никеля и кобальта возникает воз-

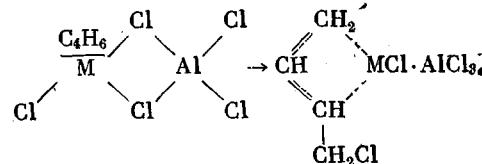
можность их перехода в π -аллильный комплекс уже после первого акта обмена X на R. В случае солей титана π -аллильный комплекс может возникнуть только с восстановленной формой металла, например, с момента образования $RTiCl_2$. Из сказанного следует, что изучение состава продуктов взаимодействия компонентов циглеровских систем в отсутствие мономера не может дать достоверных сведений о природе катализатора. По-видимому, можно с достаточной уверенностью утверждать, что алюминийорганические соединения выполняют две функции: 1) алкилирование переходного металла, обеспечивающее возможность образования π -аллильных комплексов и 2) образование КПЗ (или аниона), в которых участвуют алкилалюминийгалогениды. Эффективность последних возрастает в ряду $R_2AlCl - RAICl_2 - AlCl_3$.

Переход от гидридов металлов к π -аллильным комплексам. Стехиометрические гидриды переходных металлов, получаемые взаимодействием магнийорганических соединений с галогенидами металлов в атмосфере водорода, реагируют с диенами с образованием растворимых в углеводородах поли- π -аллильных соединений [12]

1. $NiH_2 + 2C_4H_6 \rightarrow (\pi-C_4H_7)_2Ni \xrightarrow{+NiCl_2} \text{цикло-полибутадиен}$
2. $[CoH_2 + nC_4H_6 \rightarrow (\pi-C_4H_7)_nCo \xrightarrow{+CoCl_2} \text{цикло-полибутадиен}$
3. $CrH_3 + 3C_4H_6 \rightarrow (\pi-C_4H_7)_3Cr \longrightarrow 1,2\text{-полибутадиен}$
4. $HNiX + C_4H_6 \rightarrow \pi-C_4H_7NiX \xrightarrow{NiX_2} \text{цикло-полибутадиен}$

В случае гидридов никеля и кобальта инициирование полимеризации наблюдалось только после добавления в систему солей никеля и кобальта, так как полиаллильные производные этих металлов являются только катализаторами олигомеризации. С гидридом хрома, как это и следовало ожидать, реакция протекала с образованием преимущественно 1,2-структур. Как будет показано ниже, $HNiX$ является активным центром — носителем цепи в процессе олигомеризации и полимеризации олефинов и диенов.

Комплексы $MX_n - (AlX_3)_n$. Растворимые в бензole комплексы хлористого алюминия с галогенидами переходных металлов являются катализаторами стереоспецифической полимеризации бутадиена [56—60]. Комплексы, содержащие $NiCl_2$ и $CoCl_2$, столь же стереоспецифичны, как соответствующие π -аллильные соединения и приводят к формированию цикло-структур. Другие комплексы, содержащие V^{4+} , V^{3+} , Ti^{3+} , приводят к кристаллическому *транс*-полибутадиену, причем в первых двух случаях образуется полимер с очень высоким молекулярным весом ($[\eta] = 6-7$) [56]. Координационно-ионный механизм процесса подтверждается как особенностями микроструктуры цепи, так и высокой ненасыщенностью полимеров, близкой к теоретической. Эти системы дают более воспроизведимые результаты в присутствии слабых электронодоноров (тиофена, дифенилового эфира и т. д.), препятствующих развитию катионных процессов. Предполагается, что π -аллильный катализитический комплекс возникает в результате присоединения диена по связи M—Cl [59, 60]



Как известно, подобным образом формируется π -аллильный комплекс при взаимодействии бутадиена с хлористым палладием [61].

Дефектные соли переходных металлов. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена катализируется галогенидами ряда

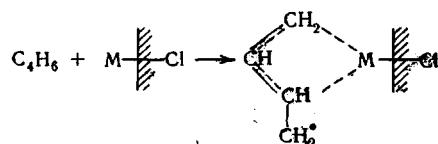
Таблица 6

Микроструктура полибутадиена при полимеризации на дефектных солях

Галогенид металла	Структура цепи			Галогенид металла	Структура цепи		
	1,4-цис	1,4-транс	1,2-звенья		1,4-цис	1,4-транс	1,2-звенья
NiCl ₂	93	5	2	β-TiCl ₃	82	15	3
NiI ₂	17	75	8	NbCl ₃	88	8	4
CoCl ₂	90	6	4	NiF ₂	97	2	1

переходных металлов, подвергнутых термической обработке в вакууме при 200–300° [62–64] (табл. 6).

Стереоспецифичность действия галогенидов никеля, кобальта и ниobia такая же, как и соответствующих π-аллильных соединений переходных металлов. NiI₂ стереоспецифичен для транс-полимеризации. Наличие некоторого количества цис-звеньев (17%) легко понять, учитывая электроноакцепторные свойства кристаллов NiI₂, осуществляющие частичное обращение системы. Реакция, как предполагалось [45, 62], протекает через стадию π-аллильного ион-радикала, образующегося при взаимодействии диена с субгалогенидами металла



что в дальнейшем было подтверждено экспериментально в работе [64].

Сополимеризация в координационно-ионных системах

Роль координации в относительной реакционности мономеров хорошо иллюстрируется на примере сополимеризации циклических окисей в типичных катионных системах. Проведенные исследования [65] показали, что вместо ожидаемого (в соответствии с тепловым эффектом реакции) ряда возрастающей активности мономеров при переходе от тетрагидрофурана к оксацикlobутану и окиси этилена, при сополимеризации мономеры располагаются по реакционности в ряд, соответствующий повышению основности кислорода, определяющей способность мономера к координации с катионным активным центром



При сополимеризации диенов под влиянием литийорганических соединений в сольватирующих средах (в тетрагидрофуране и триэтиламине) и под влиянием катионных возбудителей относительная активность мономеров находится в соответствии с ожидаемой для типичных анионных и катионных систем, что подтверждается данными о составе сополимеров в зависимости от состава исходной смеси [66].

В координационно-ионных системах входению мономера в цепь предшествует стадия координации мономера с активным центром. Этой стадией процесса определяется в большинстве случаев не только структура формирующегося звена, но и относительная реакционность мономера при сополимеризации. Константы сополимеризации r_1 и r_2 в данном случае отражают только математическую зависимость состава сополимеров от состава реакционной смеси, а не истинную относительную реакционность, вытекающую из зависимостей для свободно-радикальных и свободно-ионных процессов.

Таблица 7

Значения r_1 и r_2 при координационной сополимеризации бутадиена и изопрена

Каталитическая система	Растворитель	r_1	r_2	Литературная ссылка
C_4H_9Li	Тетрагидрофуран	4,5	0,13	[66]
C_4H_9Li	Гексан	2,8	0,43	[66, 72]
$(изо-C_4H_9)_2AlCl - CoCl_2$	Бензол	1,0	0,9	[73]
$(изо-C_4H_9)_3Al - TiCl_4$	»	1,0	1,0	[66]
$(изо-C_4H_9)_3Al - TiI_4$	»	2,8	0,6	[73, 74]
$(\pi-C_4H_7NiCl)_2 - TiCl_4$	»	6,1	1,1	[74]
CrO_3 — на алюмосиликате	»	1,0	1,0	[75]
$R_2AlCl - Co$ (ацетил-ацетонат) ₂	Толуол	1,0	1,0	[76]
$C_2H_5AlCl_2 + HCl$	Бензол	0,12	3,4	[66]

Различия между анионными и координационно-анионными системами можно проиллюстрировать на примере сополимеризации смесей диенов со стиролом под влиянием RLi.

В случае полимеризации в сольватирующих средах стирол (или его производные) является значительно более реакционноспособным мономером, чем диены (в тетрагидрофуране r_1 (бутадиен) = 0,2, а r_2 (стирол) = 8 [67].

Как было показано в работах [40, 68, 69] при полимеризации смесей бутадиена (или изопрена) в углеводородных средах диены значительно более реакционноспособны, чем стирол. При полимеризации смесей бутадиена со стиролом или его производными в бензole малое количество бутадиена «ингибирует» полимеризацию стирола аналогично тому, как это имеет место при радикальной сополимеризации мономеров, резко различающихся по своей реакционности [71]. Стирол в рассматриваемом случае играет роль растворителя, и кинетика процесса определяется в основном концентрацией диена в растворе. В табл. 7 приведены полученные в последние годы данные по значению r_1 и r_2 для различных пар мономеров в разнообразных координационных системах, обеспечивающих высокую стереоспецифичность действия при гомополимеризации. В большинстве случаев для определения состава сополимеров применяли методику меченных атомов ($C_4^{14}H_6$), что весьма важно для получения достоверных результатов, учитывая возможность протекания вторичных реакций в цепи полимера, затрудняющих определение состава сополимера другими методами.

При полимеризации смесей бутадиена с изопреном под влиянием RLi в несольватирующих углеводородных средах уже наблюдается сближение значений констант r_1 и r_2 сравнительно с сольватирующими средами. Дальнейшее сближение констант наблюдается в системах циглеровского типа, хотя, как правило, в большинстве случаев бутадиен является более активным мономером, чем его алкилпроизводные — изопрен и 2,3-диметилбутадиен. Аналогичные результаты были получены под влиянием комплексных π -аллильных соединений никеля. В отдельных случаях (CrO_3 на алюмосиликате, $R_2AlCl - CoX_2$) состав полимера при сополимеризации бутадиена с изопреном практически полностью соответствовал составу полимеризуемой смеси мономеров. Наиболее важной и принципиальной особенностью координационных систем, вытекающей из механизма самого процесса стереорегулирования, является взаимное влияние мономера на микроструктуру цепи. Наиболее достоверно это явление было изучено на примере изменения структуры бутадиеновых звеньев в цепи сополимера при сополимеризации бутадиена с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном. В табл. 8 приведены данные по структуре бутадиеновой части цепи в зависимости от природы каталитической системы.

Как видно из всех приведенных данных, в системах $R_2Al - TiI_4$ и π -аллил-NiX — $TiCl_4$ наличие второго мономера (изопрена и 2,3-диметилбу-

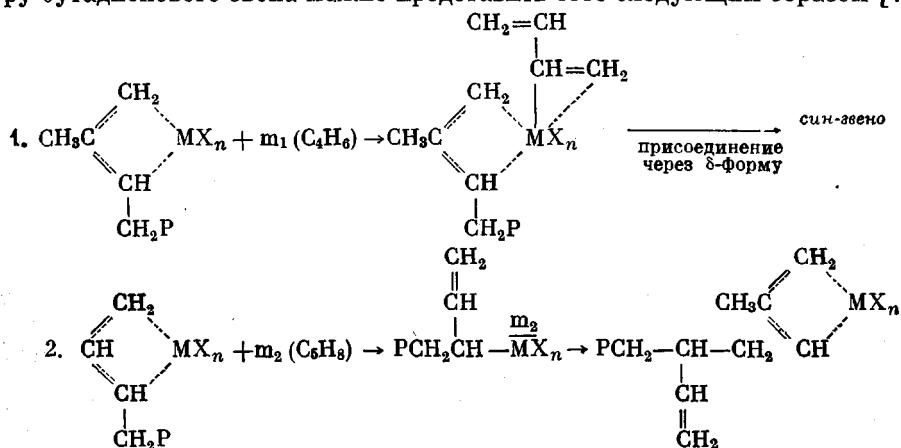
Таблица 8

**Структура бутадиеновых звеньев в гомополимерах и сополимерах
бутадиена и изопрена**

Каталитическая система	Бутадиен в смеси, мол. %	Структура бутадиеновых звеньев			Литера- турная ссылка
		1,4-цис	1,4-транс	1,2-	
$R_3Al + TiCl_4$	100	90	6	4	[73, 74]
	75	62	28	10	
	50	49	37	12	
$R_2AlCl + CoCl_2$	100	94	3	3	[73, 74]
	75	75	7	18	
	50	50	3	39	
$(\pi-C_4H_7NiCl)_2 - TiCl_4$	100	90	8	2	[74]
	75	77	19	4	
	33	62	28	10	
$R_2AlCl + CoCl_2$	100	92	4	4	[66]
	60	58	3	39	
$R_2AlCl + (Ацетил-ацетонат)_2Co$	100	94	2	4	[76]
	75	84	3	13	
	50	72	3	25	

диена) приводит к значительному увеличению доли *транс*-бутадиеновых звеньев в цепи полимера и лишь к сравнительно небольшому увеличению доли 1,2-звеньев. В случае системы $R_2AlCl - CoX_2$ те же мономеры вызывают в основном увеличение количества 1,2-бутадиеновых звеньев, существенно не влияя на количество *транс*-бутадиеновых звеньев. Как было показано в ряде работ [77, 78], электронодонорные соединения (сульфиды, амины, эфиры и т. д.) в количествах, эквивалентных компонентам каталитического комплекса, при гомополимеризации бутадиена оказывают такое же влияние на микроструктуру цепи, как изопрен и 2,3-диметилбутадиен в процессах сополимеризации. Действие изопрена и 2,3-диметилбутадиена на микроструктуру бутадиеновых звеньев аналогично действию электронодонорных добавок в соответствующих каталитических системах. Эффект действия электронодонорных соединений усиливается в присутствии второго мономера (изопрена), что иногда приводит к почти полному обращению стереоспецифичности действия системы в отношении бутадиена.

Исходя из высказанных выше соображений о возможности механизма стереорегулирования, влияние изопрена и 2,3-диметилбутадиена на структуру бутадиенового звена можно представить себе следующим образом [73].



Изопрен и 2,3-диметилбутадиен являются более сильными электронодонорными соединениями, чем бутадиен. Их влияние на электронное состояние π -аллильного активного центра может проявляться в двух ста-

диях процесса, определяющих стереорегулирующий эффект: а) когда указанные диены входят в состав π -аллильного активного центра — состояние конечного звена растущей полимерной цепи (направление 1); б) когда они находятся в стадии координации с π -аллильным активным центром (направление 2).

В первом случае увеличивается вероятность координации бутадиена одной двойной связью, что приводит в дальнейшем к формированию *транс*-бутадиенового звена; во втором — увеличивается вероятность образования δ -связи $\text{CH}-\text{M}$, что приводит к 1,2-звеньям. Как видно из приведенных в табл. 8 данных, хотя превалирующими для каждой каталитической системы является одно из указанных направлений (увеличение *транс*- или 1,2-звеньев), ему всегда сопутствует в определенной мере развитие другого направления (соответственно увеличение 1,2- и *транс*-звеньев).

Наблюдаемое улучшение структуры изопреновой части цепи (увеличение количества 1,4-изопреновых звеньев) при сополимеризации с бутадиеном под влиянием $\text{R}_2\text{AlCl} - \text{CoCl}_2$ [66, 76], находится в согласии с высказанными соображениями по механизму формирования микроструктуры цепи.

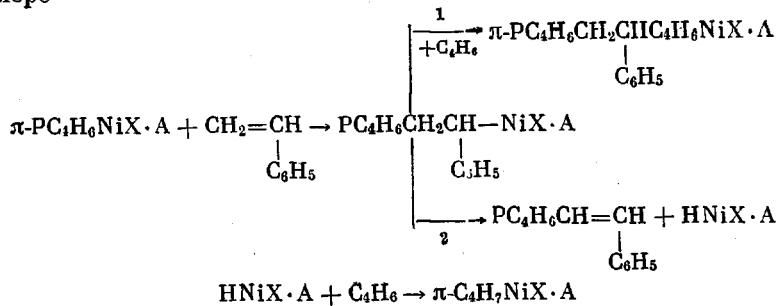
В случаях, когда второй диен содержит атомы кислорода, серы или азота, координирующиеся с активным центром, при сополимеризации наблюдаются изменения в структуре бутадиеновой части цепи, характерные для влияния электронодонорных добавок. Так при сополимеризации бутадиена с метиловым эфиром бутадиенкарбоновой кислоты (25 мол. %

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$) под влиянием π -аллильных комплексов никеля резко возрастает количество *транс*-бутадиеновых звеньев (с 6,5 до 22,5%), хотя в связи со значительными различиями в константах сополимеризации ($r_1 = 5,8$, $r_2 = 0,05$) в цепь входит очень малое количество второго мономера [79].

В рассматриваемом случае определяющим является координация атомов кислорода с переходным металлом, а не диеновой группировкой второго мономера. Интересными представляются результаты, полученные при сополимеризации бутадиена и изопрена на хромокислом катализаторе (CrO_3 на алюмосиликате). Ранее [80] было показано, что при гомополимеризации бутадиена или изопрена на указанном катализаторе образуются кристаллические *транс*-полимеры, плавящиеся соответственно при температурах около 130 и 40° (температуры стеклования соответственно —110 и —70°). Непрерывный рост цепи с глубиной полимеризации и очень малое содержание «мертвого» полимера при глубокой конверсии мономера позволили прийти к заключению, что процесс протекает по механизму живых цепей. При сополимеризации бутадиена с изопреном образуются статистические сополимеры, построенные только из *транс*-звеньев, причем значения r_1 и r_2 практически одинаковы [75, 81]. В связи с этим наблюдается линейная зависимость температуры стеклования от состава. Переход от кристаллического состояния в аморфное наблюдается при введении в *транс*-бутадиеновую цепь ~20% изопреновых и в *транс*-изопреновую цепь — ~5% бутадиеновых звеньев. Следует отметить, что полученный *транс*-полизопрен характеризуется высоким молекулярным весом и по своей структуре аналогичен природной α -гуттаперче [75, 80].

Изучение процесса сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием π -аллильных комплексов никеля показало принципиальную возможность получения статистических сополимеров, в которых почти все бутадиеновые звенья сохраняют *цикло*-структуру [82]. Полученные результаты указали на принципиальную возможность получения *цикло*-сополимера на различных системах, однако независимо от природы электроноакцептора во всех случаях константы сополимеризации для стирола весьма невыгодны (r_1 (бутадиен) = 4,6; r_2 (стирол) = 0,13) и молекулярный вес сопо-

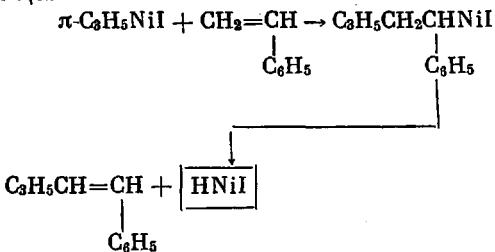
пльмера сильно снижается симбатно увеличению содержания стирола в сополимере



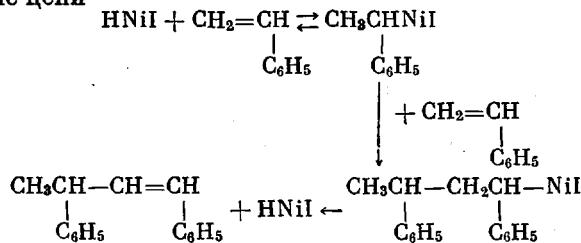
Как было отмечено в работе [83], присоединение стирола к π -аллильному активному центру приводит к образованию менее стойкого металлоорганического соединения с σ -связью $\text{C}-\text{Ni}$, что увеличивает вероятность спонтанного распада (направление 2) с образованием $\text{HNiX}\cdot\Lambda$. Последний присоединяется к бутадиену, регенерируя новый активный центр.

Как было показано в работе [84], при гомополимеризации стирола и его производных под влиянием π -аллильных комплексов никеля образуются низкомолекулярные продукты. В случае π -аллилникельиода с выходом выше 90% образуется димер по схеме

1. Зарождение цепи



2. Развитие цепи



Механизм стереорегулирования при анионной полимеризации

Свободно-анионная полимеризация. При полимеризации диенов в среде гексаметилфосфортиамида под влиянием литий-, магний- и кальцийорганических соединений было установлено, что реакция протекает с чрезвычайно высокими скоростями, недоступными измерению обычными кинетическими методами [85—87]. При этом образуются окрашенные растворы живых полимерных молекул. Свободно-анионный механизм полимеризации был подтвержден измерением константы и степени диссоциации на свободные ионы живых цепей различных полимеров диенов. При концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л степень диссоциации на свободные ионы достигает 50% [88]. Участие свободных ионов в актах роста цепи было экспериментально доказано методом электродиализа [87]. Данные о микроструктуре цепи приведены в табл. 9 [85].

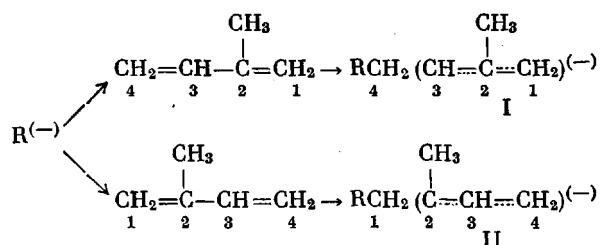
Структура полизопрена при свободно-анионной полимеризации характеризуется высоким содержанием 1,2-звеньев, количество которых становится соизмеримым с количеством 3,4-звеньев. Это указывает на почти

Таблица 9

Микроструктура полимеров при свободно-анионной полимеризации

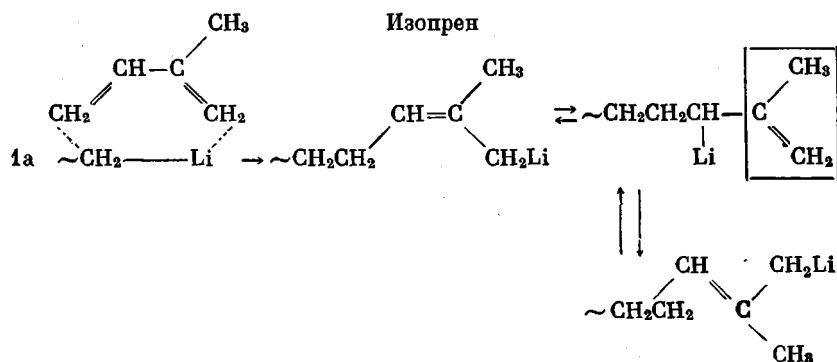
Мономер	Противо-ион	Температура полимеризации, °С	Структура цепи			
			1,2-	3,4-	1,4- <i>чис</i>	1,4- <i>транс</i>
Бутадиен	Li	0	86,5	—	0	13,5
	Li	20	85	—	0	15
	Mg	20	83,5	—	0	16,5
	Li	0	42	58	0	0
	Li	20	38	58	0	4
	Mg	20	34	58	0	8

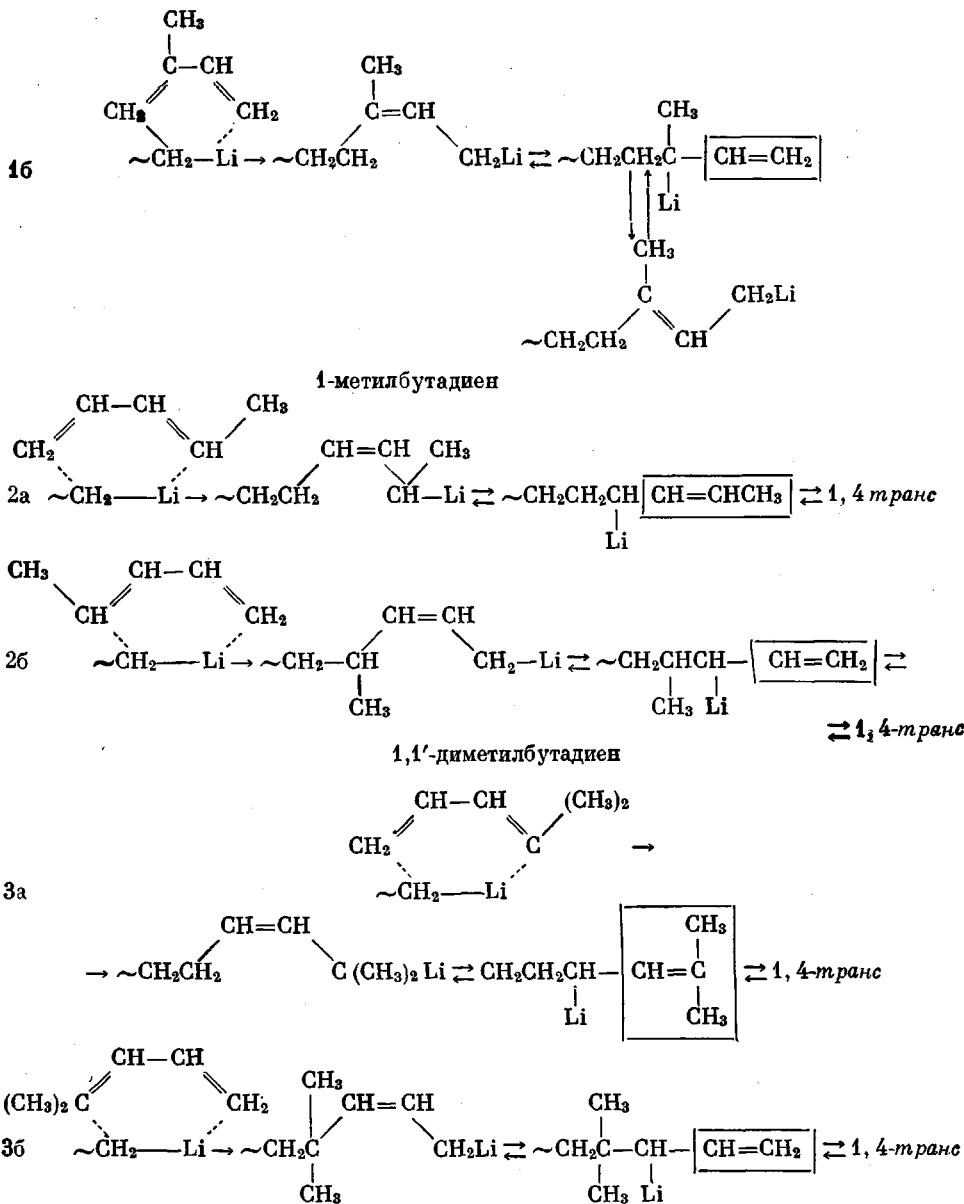
равную вероятность атаки растущего аниона на первый и четвертый углеродные атомы молекулы изопрена



Вхождение в цепь следующей молекулы мономера в анион I может протекать только в результате атаки на углеродные атомы 3 и 1, а в анионе II — на углеродные атомы 2 и 4. В случае I образуются 3,4- и 1,4-звенья, в случае II — 1,2- и 1,4-звенья. Наиболее реакционноспособными оказываются углеродные атомы 3 и 2, что приводит к образованию в цепи полимера боковых изопропенильных и винильных групп. Отсутствие *чис*-звеньев указывает на то, что анионы I и II имеют преимущественно *транс*-конфигурацию.

Координационно-анионная полимеризация. В отличие от свободно-анионных систем, при полимеризации диенов под влиянием литийорганических соединений в углеводородных средах и в присутствии сольватирующих добавок для объяснения наблюдаемых закономерностей приходится рассматривать роль координации мономера по связи С—М в процессе формирования микроструктуры цепи. В работах [87, 89] был рассмотрен механизм стереорегулирования при полимеризации различных алкилзамещенных бутадиена под влиянием литийорганических соединений. В предлагаемой схеме наиболее важное значение для стереорегулирования имеет характер координации мономера и перенос реакционного центра в ходе реакции. Для несимметричных диенов возможны два способа координации мономера по связи С—Ме





(рамкой обведены боковые группы основной полимерной цепи). Первичные акты присоединения мономера по связи C—Li приводят к формированию *цикло*-звена. В случае координации по типу 1а, 2а и 3а при переносе реакционного центра в цепи могут возникнуть только изопропенильные (1а), пропенильные (2а) и изобутенильные (3а) боковые группы. Механизм переноса активного центра в данном случае не рассматривается; он может быть связан с хорошо известной тautомерией δ -аллильных соединений или с существованием динамического или π -аллильного комплекса. В случае координации по типу 1б, 2б и 3б перенос реакционного центра может приводить только к образованию боковых винильных групп. Имеющиеся экспериментальные данные [90–92] указывают на то, что в углеводородных и слабосольватирующих средах реализуются только направления 1а, 2а и 3а, так как полимеры не содержат винильных групп; они начинают по-

являться в заметных количествах только в сильно сольватирующих средах, например в тетрагидрофуране, когда фактор координации становится менее определяющим и система начинает приближаться к свободно-анионной. Координация по пути 1а, 2а и 3а, как это отмечалось в [87, 89], по-видимому, более выгодна с точки зрения электростатического взаимодействия двух диполей и поэтому после присоединения мономера литий оказывается у вторичного (2а) или даже третичного (3а) углеродного атома. Предполагаемая схема предусматривает, что 1,4-транс-звенья возникают в результате изомеризационного равновесия. Это находится в согласии с тем, что увеличение количества 3,4-звеньев при полимеризации изопрена всегда сопровождается значительным увеличением количества 1,4-транс-звеньев за счет 1,4-циклических звеньев. Следует, однако, отметить, что не исключена также возможность цис-транс-изомеризации в переходном состоянии при вхождении координированного мономера в полимерную цепь.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
11 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Н. В. Кондырев, Д. А. Фомин, ЖРФХО, 47, 190, 1915; Н. Gilm an, J. Amer. Chem. Soc., 46, 2823, 1924; 76, 3615, 1954; М. S. Kharash, J. Amer. Chem. Soc., 52, 2919, 1930; 63, 2316, 1941.
- O. E. Fisher, H. Werner, π-Complex of metals. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam — London — New York, 1966; N. L. Green, P. L. Nagy, Advances Organomet. Chem., 2, 325, 1964.
- G. Wilke, B. Bogdanović, R. Heimbach, W. Keim, Angew. chemie, 78, 157, 1966; G. Wilke, B. Bogdanović, Angew. chemie, 73, 756, 1961.
- O. E. Fischer, H. Werner, Z. Chem., 2, 174, 1962.
- И. А. Орешкин, Н. Я. Островская, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 173, 1349, 1967.
- Б. А. Долгоплоск, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2130.
- В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1421.
- И. А. Орешкин, Г. М. Черненко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 169, 1102, 1966.
- Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшuler, Докл. АН СССР, 124, 595, 1959.
- D. E. O'Reilly, Advances in Catalysis, 12, 31, 1960; B. B. Казанский, Ю. И. Печерская, Кинетика и катализ, 2, 454, 1961; 3, 358, 1962; 4, 244, 1963.
- И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., A11, 1840, 1969.
- О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 164, 119, 1965; Высокомолек. соед., A9, 633, 1967.
- Е. И. Тинякова, А. В. Алферов, Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, И. А. Орешкин, О. К. Шараев, В. А. Яковлев, J. Polymer Sci., C16, 1625, 1967.
- Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, 161, 583, 1965; Высокомолек. соед., 6, 2201, 1964; Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1507.
- Р. Тер-Минасян, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 195, № 4, 1970.
- И. А. Орешкин, Л. И. Редькина, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 1970 (в печати).
- L. Rogg, G. Natta, M. C. Gallazzi, Chemica e industria, 46, 4281, 1964.
- В. А. Яковлев, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, О. Н. Яковleva, Высокомолек. соед., A11, 1645, 1969.
- Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 170, 344, 1966.
- Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., B9, 784, 1967.
- А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, Докл. АН СССР, 175, 859, 1967.
- О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, Докл. АН СССР, 177, 140, 1967.
- А. Г. Азизов, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., B11, 746, 1969.

24. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 177, 361, 1967.
25. О. К. Шараев, А. Б. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2583.
26. Э. Н. Завадовская, М. П. Тетерина, О. К. Шараев, А. Г. Ализов, Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 188, 822, 1969.
27. Н. И. Покуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б10, 3, 1968.
28. Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 183, 591, 1968.
29. Б. Д. Бабицкий, Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, В. И. Скобликова, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 161, 836, 1965.
30. Т. Г. Голенко, К. Л. Маковецкий, Б. А. Либина, А. Н. Карасев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2271.
31. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1170, 2584.
32. И. Н. Маркевич, А. Е. Тигер, Е. И. Тинякова, Н. Н. Стефановская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б11, 185, 1969.
33. Л. М. Варданян, Нго-Зуй-Кыонг, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б13, 19, 1971.
34. А. Г. Ализов, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 190, 582, 1970.
35. Т. К. Выдрина, Диссертация, 1970.
36. А. Г. Ализов, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР (в печати).
37. Т. К. Выдрина, С. В. Новиков, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 194, 89, 1970.
38. А. В. Волков, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 183, 1083, 1968.
39. А. Г. Ализов, Т. К. Выдрина, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 195, 93, 1970.
40. В. М. Фролов, Г. В. Исаагулянц, В. М. Горелик, А. П. Климонов, О. П. Паренаго, Ю. И. Дербенцев, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 195, № 4, 1970.
41. G. Wilke, Angew. Chemie, 75, 10, 1963.
42. В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1421.
43. В. М. Фролов, А. В. Волков, О. П. Паренаго, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 177, 1359, 1967.
44. Б. А. Долгоплоск, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 173, 1087, 1967.
45. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, изд-во «Наука», 1968.
46. Б. А. Долгоплоск, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 164, 1300, 1965.
47. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 344.
48. F. Dawans, Ph. Teyssié, Makromolek. Chem., 109, 68, 1967.
49. I. P. Durand, Ph. Teyssié, J. Polymer Sci., B6, 229, 1968.
50. В. А. Яковлев, Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 187, 354, 1969.
51. В. А. Яковлев, Диссертация, 1970.
52. I. P. Durand, F. Dawans, Ph. Teyssié, J. Polymer Sci., B5, 785, 1967.
53. G. N. Schrauzer, Chem. Ber., 94, 1403, 1961.
54. J. Furukawa, I. Iseda, J. Polymer Sci., B7, 47, 1969.
55. A. Kowasaki, J. Magajma, M. Taniguchi, K. Hirai, J. Furukawa, J. Polymer Sci., B7, 621, 1969.
56. К. Г. Миессеров, Б. А. Долгоплоск, Р. Е. Лобач, Высокомолек. соед., Б9, 795, 1967.
57. H. Scott, R. E. Frost, R. F. Belt, D. E. O'Reilly, J. Polymer Sci., A2, 3257, 1964.
58. I. G. Balas, H. E. De La Mare, D. O. Schissler, J. Polymer Sci., A3, 2243, 1965.
59. К. Г. Миессеров, И. Л. Кершенбаум, А. И. Антонова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 116, 1111, 1966.
60. К. Г. Миессеров, И. Л. Кершенбаум, Р. Е. Лобач, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б10, 673, 1968.
61. S. D. Robinson, B. U. Shaw, J. Chem. Soc., 1963, 4806.
62. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1632.

63. W. S. Anderson, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-1, 429, 1967.
 64. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Г. А. Карпачева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 1971 (в печати).
 65. М. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **8**, 450, 1966.
 66. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Докл. АН СССР, **144**, 347, 1962; **149**, 595, 1963.
 67. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **139**, 899, 1961.
 68. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., **2**, 365, 1960; А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Там же, **3**, 1482, 1961.
 69. J. Kuntz, *J. Polymer Sci.*, **54**, 569, 1961.
 70. D. Relley, A. V. Tobolsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1597, 1959.
 71. С. И. Бейлин, Е. Л. Воллерштейн, М. П. Тетерина, М. Н. Шварц, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B11**, 733, 1969.
 72. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, Докл. АН СССР, **119**, 982, 1958.
 73. И. Н. Смирнова, В. А. Кроль, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **177**, 647, 1967.
 74. И. Н. Смирнова, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Budapest, 1969, v. 2, p. 291.
 75. В. Л. Шмонина, Ф. Е. Куперман, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **A9**, 1602, 1967.
 76. J. Pasquon, G. Roggi, A. Zambelli, F. Ciampelly, *Chem. Ind.*, **43**, 509, 1961.
 77. П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Згонник, О. П. Паренаго, Е. И. Тинякова, Б. С. Турков, Докл. АН СССР, **163**, 1147, 1965.
 78. Б. С. Турков, Диссертация, 1966.
 79. Т. И. Бевза, М. А. Покатило, М. П. Тетерина, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **A10**, 207, 1968.
 80. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшуллер, Докл. АН СССР, **124**, 595, 1959.
 81. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Р. М. Ковалевская, Т. Г. Журавлева, Докл. АН СССР, **129**, 1306, 1959.
 82. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **181**, 892, 1968.
 83. К. Л. Маковецкий, И. Я. Островская, Л. И. Редькина, И. Л. Кершенбаум, *Kinetics and Mechanism of Polyreactions*, Budapest, 1969, v. 2, p. 415.
 84. Л. И. Редькина, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **186**, 397, 1969.
 85. А. Х. Багдасарьян, С. И. Бейлин, Е. Л. Воллерштейн, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B11**, 243, 1969.
 86. Н. А. Смирнягина, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, **192**, 109, 1970.
 87. А. Х. Багдасарьян, Диссертация, 1970.
 88. А. Х. Багдасарьян, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Докл. АН СССР, **185**, 860, 1969.
 89. А. Х. Багдасарьян, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Высокомолек. соед., **A11**, 2191, 1969.
 90. D. J. Worsfold, S. B. Water, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2884, 1964.
 91. F. Schue, *Bull. Soc. chim. France*, 1965, 980.
 92. И. А. Лившиц, В. И. Степанова, Высокомолек. соед., **8**, 1773, 1966.

**STEREOSPECIFIC CATALYSIS IN THE PROCESSES
OF DIENE POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION
AND THE MECHANISM OF STEREOREGULATION**

B. A. Dolgoplosk

Summary

The results of experimental research in the study of the effectiveness and stereospecificity of the action of π -allylic complexes of several transition metals on the diene polymerization are presented and suggestions about the nature of the mechanism of stereoregulation are made. On the basis of experimental data regularities in the stereospecific copolymerization in coordination systems are examined. The mechanism of stereoregulation in free anionic and coordination systems is considered.