



ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
Том (A) XVI СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 6

УДК 541(64+128)

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МЕХАНИЗМ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ

Б. А. Долгоплоск

Изучены относительная реакционность диенов и стирола в свободно-анионных системах. Рассматривается механизм стереорегулирования при полимеризации диенов под влиянием анионных систем. Изучена природа активных центров и стереоспецифичность действия при полимеризации диенов под влиянием металлоорганических соединений Ti^{4+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} . Рассматривается перспектива использования индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов для стереоспецифического катализа. На основе экспериментальных данных рассматриваются возможные механизмы стереорегулирования при полимеризации диенов под влиянием соединений переходных металлов. Приводится экспериментальное обоснование цепной природы процесса раскрытия циклоолефинов и роли карбеновых комплексов как активных центров цепного процесса.

Данная статья посвящена рассмотрению некоторых новых перспективных направлений в области стереоспецифического катализа процесса полимеризации. Успехи в области катализа (в широком понимании этого явления) всегда служили основой для становления и развития новых областей промышленных полимерных материалов. Это можно иллюстрировать на примере развития областей эластомеров и полимеризационных пластиков (табл. 1).

Первое крупное промышленное производство синтетического каучука было организовано в нашей стране в 1932 г. по методу акад. С. В. Лебедева на основе полимеризации бутадиена металлическим натрием (каучук СКБ). Каучук характеризовался преимущественным содержанием 1,2-звеньев (~60%) и образованием заметного количества вторичных структур, связанных с участием в полимеризации винильных групп полимерной цепи (содержание двойных связей в полимерной цепи не превышало 90% от теоретич.).

Существенное улучшение микроструктуры цепи было в дальнейшем достигнуто работами Рокитянского, Крупышева и других, применивших литий и литийорганические соединения в качестве катализаторов полимеризации. На основе металлического лития, промотированного малым количеством калия, был реализован процесс получения полибутидана (каучук СКБМ), в котором полимерная цепь преимущественно состояла из 1,4-звеньев. Применение лития и литийорганических соединений в качестве возбудителей полимеризации стало особенно перспективным после работ члена-корр. АН СССР А. А. Короткова, впервые установившего, что кислородсодержащие примеси, сольватирующие RLi , резко ухудшают структуру цепи, приводя к увеличению количества 1,2-(3,4-)звеньев. Проблема чистоты мономера становилась все более актуальной по мере развития координационного стереоспецифического катализа. Примеси кислород-, серо- и азотсодержащих соединений в количествах, сопоставимых с катализатором, образуя комплексы с активным центром, весьма резко влияют на микроструктуру цепи, приводя (в зависимости от природы ме-

Таблица 1

Каталитические системы и промышленные каучуки на их основе

Каталитическая система	Каучуки
Na Li R ⁺ ROOH + восстановитель	Полибутидан (каучук СКБ) » (каучук СКБМ) Сополимеры бутадиена со стиролом, а-метилстиролом, акрилонитрилом, акриловыми кислотами, винилиденхлоридом; полихлоропрен и др.
R ₃ Al(R ₂ AlCl) + MX _n	Цис-полибутидан, цис- и транс-полиизопрены, сополимеры этилена с пропиленом, чередующиеся сополимеры и т. д.

тalloорганического соединения) к увеличению 1,2-(3,4-) или 1,4-транс-звеньев.

Первые исследования в области теории цепной радикальной полимеризации в нашей стране были проведены акад. С. С. Медведевым. Эти работы были основополагающими для развития проблемы цепной радикальной полимеризации. Радикальные методы инициирования, особенно окислительно-восстановительные системы, впервые открытые в нашей стране в 1940 г. и примененные для инициирования полимеризации в водных эмульсиях, привели впоследствии к созданию новой крупной области синтетических каучуков общего и специального назначения, включая бутадиенстирольные каучуки, остающиеся до настоящего времени важнейшими видами каучуков общего назначения.

Применение циглеровских катализаторов, состоящих преимущественно из алюминийорганических соединений и галогенидов переходных металлов, привело к созданию новой области стереорегулярных каучуков (цис-полибутидана, цис- и транс-полиизопрена, сополимеров этилена с пропиленом), которые принципиально не могли быть получены известными ранее методами полимеризации. Естественным продолжением циглеровских систем является катализ с помощью металлоорганических соединений переходных металлов, открывающий новые перспективы в этой области. Продолжением циглеровского катализа являются также перспективные исследования в области синтеза чередующихся сополимеров, которые будут рассмотрены ниже.

Приведенные примеры иллюстрируют тот факт, что на всех важнейших этапах развития проблемы каучуков определяющую роль играли достижения в области катализа. В равной мере это относится и к некоторым другим областям полимерных материалов.

Радикальные методы полимеризации послужили основой для создания крупной промышленности полимеризационных пластмасс (полистирола, поливинилхлорида, полиакриловых эфиров, поливинилацетата, полиэтилена и т. д.). Катализ на металлоорганических комплексных системах открыл возможность получения кристаллических и аморфных полимерных материалов из различных α -олефинов (полипропилен и др.). Полиэтилен, получаемый под влиянием этих систем при пониженных температурах, характеризуется более упорядоченным строением, чем при радикальном инициировании. Успешное освоение в весьма крупных промышленных масштабах процесса стереоспецифической полимеризации диенов выявило технологическую перспективность метода полимеризации в растворах как в отношении возможности регулирования микроструктуры и свойств полимерных материалов, так и создания весьма крупнотоннажных легко управляемых процессов.

В настоящее время снова наблюдается возрастание интереса к анионной полимеризации под влиянием литийорганических соединений. В связи

с тем, что полимеризация протекает по закону «живых» цепей, литийорганические соединения использованы для промышленного получения бутадиенстирольных блок-сополимеров («термоэластопластов»), содержащих гибкую бутадиеновую часть цепи, состоящую в основном из 1,4-звеньев, и стирольные блоки по концам цепи. Литийорганические соединения в комбинации с алкооксидами калия использованы для получения статистического бутадиенстирольного каучука полимеризацией в углеводородных растворителях.



В случае реакционного центра C—Li в цепь в основном входит бутадиен, а в случае более поляризованной связи C—K — в основном полимеризуется стирол. Поэтому длина образующихся микроблоков зависит от соотношения скоростей роста цепи и перехода C—Li \rightleftharpoons CK (уравнение (1)) [1]. При определенных соотношениях компонентов удается получить микроблочный сополимер, существенно не отличающийся от статистического. В настоящее время на основе анионной полимеризации разрабатывается процесс получения полистирола методом непрерывной полимеризации в растворе. Переход от металлоорганических соединений щелочных и щелочноземельных металлов к последующим, особенно к переходным металлам, не только открывает перспективу получения новых видов стереорегулярных материалов, но и вовлечения в процесс анионной полимеризации полярных мономеров, учитывая более высокую химическую стабильность указанных соединений в полярных средах.

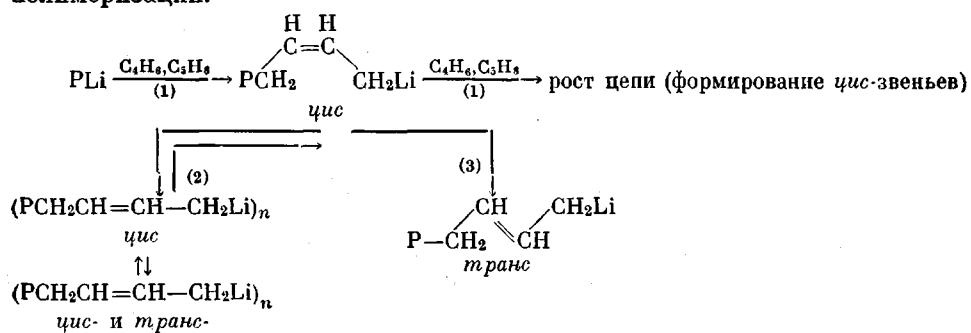
Рассмотрение новых аспектов металлоорганического катализа в процессах полимеризации начнем с наиболее традиционного направления в этой области — полимеризации под влиянием металлоорганических производных лития.

Ряд исследований последних лет существенно дополняет наши представления о механизме анионной полимеризации и позволяет наметить подходы к рассмотрению механизма стереорегулирования. Многими исследователями [2–4] было показано, что скорость иницирования при полимеризации диенов и стирола пропорциональна концентрации $[R_0Li]^{1/4-1/6}$, а скорость роста цепи в зависимости от природы мономера пропорциональна $[PLi]^{1/4}$ (P — полимерная цепь). Из указанных зависимостей был сделан вполне правомерный вывод о том, что в стадиях иницирования и роста цепи участвует только мономерная форма металлоорганического соединения лития и что степень ассоциации (R_0Li) равна 4–6, а степень ассоциации P—Li колеблется для разных мономеров от 2 до 4. Между тем проведенные недавно исследования показали [5], что микроструктура полимеров изопрена и бутадиена в весьма сильной степени зависит от концентрации PLi и что при предельно малых концентрациях последнего осуществляется *цик-стереорегулирование* (табл. 2).

Полученные результаты, видимо, указывают на то, что формирование *цик-звеньев* происходит в мономерной форме PLi, а формирование других типов звеньев — в ассоциированных, по-видимому, димерных формах PLi, характеризующихся более поляризованной связью C — металл. С этим полностью коррелирует тот факт, что металлический литий всегда приводит к полимерам, содержащим больше *цик-звеньев*, чем растворимые алкильные производные лития. В первом случае увеличивается доля мономерной формы PLi, «прикрепленной» к поверхности лития. В данном случае гетерогенность системы является благоприятствующим фактором для формирования *цик-структур*.

Как отмечалось выше, результаты кинетических исследований приводят к заключению, что в реакциях роста цепи принимают участие только мономерные формы литийорганического соединения. Нам представляется, что возникновение *транс-звеньев* при полимеризации в углеводородных

средах может быть связано только с процессом *цис-транс*-изомеризации концевых звеньев в основном в ассоциатах, не участвующих в процессе полимеризации.



Первичные акты присоединения мономера ведут к *цис*-конфигурациям звена (направление (1)), а реакция изомеризации — к *транс*-звеньям. В связи с весьма малой долей мономерных форм PLi естественно ожидать,

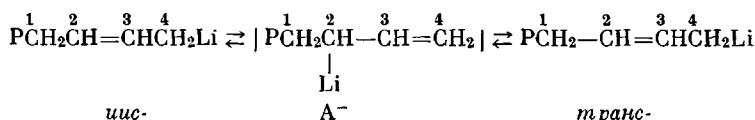
Таблица 2

Влияние концентрации R_0Li на микроструктуру цепи [5]

Мономер	$[\text{R}_0\text{Li}]$, моль/л	Содержание звеньев, %			
		1,4-цис	1,4-транс	1,2-	3,4-
Изопрен	0,61	74	18	—	8
	0,01	78	17	—	5
	0,001	84	11	—	5
	0,00008	97	—	—	3
Бутадиен	0,73	30	46	24	—
	0,12	44	46	10	—
	0,001	47	45	8	—
	0,005	70	28	2	—

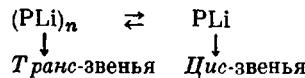
что изомеризация в основном протекает в «спящих» ассоциатах (направление (2)).

Роль реакции (3) в изомеризации, по-видимому, невелика. Об этом свидетельствует тот факт, что даже значительное уменьшение концентрации мономера (в десятки раз) не приводит к заметному возрастанию количества *транс*-звеньев [6].



Реакция изомеризации звена в ассоциатах, по-видимому, должна протекать через стадию миграции лития к атому углерода 2, поскольку непосредственные *цис-транс*-переходы маловероятны. Содержание ~5–10% винильных и изопропенильных групп в «литиевых» полибутадиене и полизопрене, полученных в несольватирующих средах, указывает на наличие реакционных структур А в процессе полимеризации. Более высокое содержание *цис*-звеньев в полизопрене по сравнению с полибутадиеном с этих позиций можно объяснить более высокой степенью диссоциации полизопрениллития (уменьшение продолжительности «жизни» ассоциата) или меньшей скоростью *цис-транс*-изомеризации в его ассоциатах. Если бы образование *транс*-звеньев было связано с непосредствен-

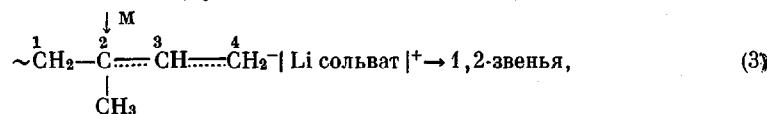
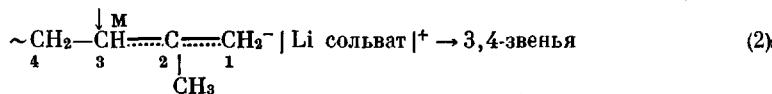
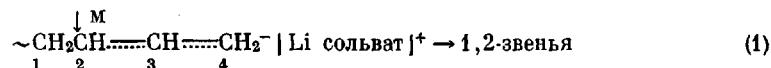
ным участием ассоциатов в процессе полимеризации, то из равновесия



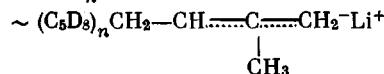
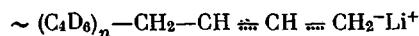
вытекала бы принципиальная возможность образования микроблочных структур. Размер блоков должен определяться соотношением скоростей роста цепи и продолжительностью жизни диссоциированных и ассоциированных форм.

Хотя в настоящее время *цис*-полиизопрен, получаемый под действием циглеровских систем, по структуре и свойствам существенно лучше литийполиизопрена, можно ожидать, что в результате дальнейших успехов в этой области положение может измениться. Это касается также проблемы синтеза *цис*-полибутадиена, для которого, однако, литий остается значительно менее стереоспецифичным катализатором, чем системы циглеровского типа.

В течение длительного времени особое внимание исследователей было удалено изучению процесса полимеризации и сополимеризации в сольватирующих средах. Хорошо известно, что при полимеризации изопрена и бутадиена в сольватирующих средах или в присутствии даже малых количеств многих сольватирующих соединений (кислород-, серо- и азотсодержащих соединений) главной структурной единицей полимерной цепи становятся 1,2-звенья в случае бутадиена и 3,4-(1,2)-звенья в случае изопрена. Отсюда следует, что в сольватирующих средах в процессе полимеризации реакционный центр реализуется на третьем углеродном атоме от конца цепи



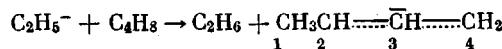
где $\downarrow M$ — место вхождения мономера в цепь при полимеризации. Направление (2) при полимеризации изопрена реализуется преимущественно в слабо сольватирующих средах (диэтиловый эфир), доля реакции в направлении (3) возрастает в более сильно сольватирующих средах (ТГФ) и становится сопоставимой с направлением (2) в гексаметилфосфортиамиде (ГМФТА) [7]. Недавно независимо друг от друга Мортон [8] и Байуотер [9] методом ЯМР изучили структуру активных центров в пердейтеротетрагидрофуране



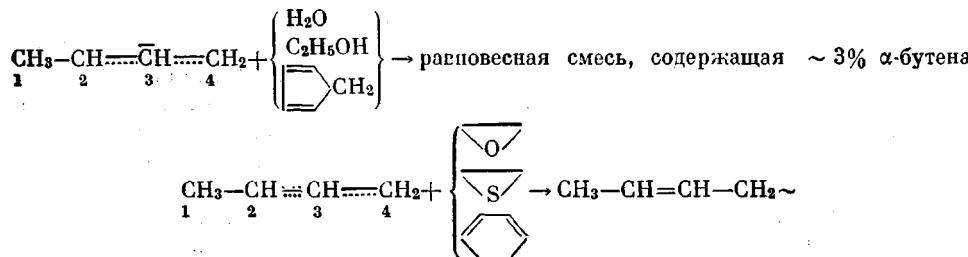
Оказалось, что заряд в указанных соединениях в основном локализован на конечном углеродном атоме, в то время как процесс полимеризации бутадиена и изопрена в ТГФ протекает преимущественно с переносом реакционного центра на третий от конца углеродный атом, приводя к образованию 1,2- и 3,4-структур.

Ранее было показано, что в ГМФТА металлоорганические соединения лития и других металлов сильно диссоциированы на свободные ионы [10]. При взаимодействии этиллития с бутенами в этом растворителе быстро

и количественно протекает реакция образования свободных кротильных анионов и их своеобразных ионных пар с ГМФТА [11]



Изучение ряда перечисленных ниже реакций кротильного аниона и его ионных пар показало, что реакционный центр в них локализуется на четвертом углеродном атоме [11, 12]



Разложение водой, спиртом и металлизование циклопентадиена приводит к равновесной смеси бутенов, в которых превалирует (97 %) β -бутилен, а присоединение к окисям, тиоокисям и циклогексадиену также протекает с участием только конечного углеродного атома. Между тем, при полимеризации бутадиена и изопрена в этих условиях образуются полимеры, в которых содержание 1,2- и 3,4-звеньев составляет $\sim 90\%$. Приведенные выше особенности нельзя отнести к специфике «модельных» систем, так как в дальнейшем работами нашей лаборатории было показано, что присоединение бутадиеновых звеньев к стиролу, циклогексадиену и 2,3-диметилбутадиену при сополимеризации в сольватирующих средах, в том числе в ГМФТА, протекает с участием четвертого атома углерода (табл. 3).

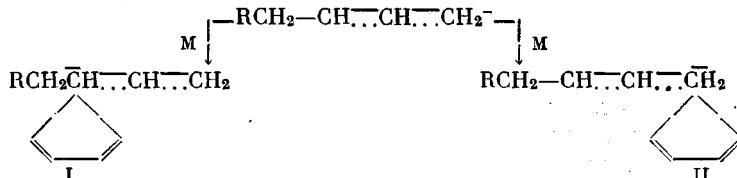
В углеводородных средах диен (M_1) значительно активнее стирола (M_2) ($r_1 \gg r_2$) и поэтому по окончании процесса образуется блок-сополимер, в котором бутадиеновые звенья сохраняют структуру гомополимера (преимущественно 1,4-звенья). В диэтиловом эфире и в ТГФ происходит

Таблица 3

Константы сополимеризации под влиянием RLi и макроструктура бутадиеновых звеньев (M_1 — бутадиен)

M_2	Среда	r_1	r_2	M_2 в со- полимере, %	Бутадиеновые звенья, %		Лите- ратура
					1,4-чис- и транс	1,2-	
Стирол	Толуол	12,5	0,1	—	—	—	[13]
	Диэтиловый эфир	0,11	1,78	—	—	—	[14]
	ТГФ	0,20	8,00	—	—	—	[15]
	Толуол+0,002 мол. % ГМФТА (или ГМФТА/RLi = = 2)	0,12	2,2	—	—	—	[16]
	ГМФТА	1,0	1,0	0	15	85	[12]
				27	53	47	[12]
2,3-Диметил- бутадиен	ТГФ	43,8	0,65	0	73	79	[12]
	ГМФТА	0,95	0,14	25	15	85	[17]
				38	29	71	[12]
Циклогекса- диен	ГМФТА	1,40	0,46	0	58	42	[12]
				65	15	85	[12]
					72	28	[12]

обращение активностей ($r_1 \ll r_2$) и полимеризация также приводит к образованию блочного сополимера, в котором бутадиеновый блок в основном состоит из 1,2-звеньев, что соответствует структуре гомополимера в соответствующих условиях. Однако при сополимеризации в ТГФ бутадиеновые звенья, расположенные по соседству со стирольными, имеют 1,4-конфигурацию. Картина становится наглядной в ГМФТА, когда $r_1 = r_2$ и в процессе сополимеризации реализуется статистический сополимер. В этом случае увеличение доли стирола в сополимере приводит к соответствующему увеличению доли 1,4-звеньев в цепи. Сближение констант сополимеризации и увеличение количества 1,4-бутадиеновых звеньев наблюдается и при сополимеризации с 2,3-диметилбутадиеном и циклогексадиеном в ГМФТА [12]. Близость констант сополимеризации мономеров в ГМФТА, по-видимому, объясняется очень высокой реакционностью активных центров, в связи с чем исчезает или ослабляется избирательность их действия при атаке мономера. В связи с этим можно сослаться на работу [18], в которой было установлено, что под влиянием своеобразных ионных пар стирилкалий — ГМФТА константы скорости роста цепи при полимеризации стирола выше соответствующих констант на свободных анионах. Работами нашей лаборатории показано, что и в реакции со стиролом, 2,3-диметилбутадиеном и циклогексадиеном свободные кротильные анионы и соответствующие им ионные пары в сольватирующих средах реагируют в согласии с их поведением в модельных реакциях. Перенос реакционного центра (образование 1,2- и 3,4-звеньев) наблюдается только при гомополимеризации под влиянием полимеризующегося мономера (бутадиена и изопрена). Специфика этого явления каким-то образом связана с переходным состоянием растущего активного центра, в котором участвует сопряженный диен. Перенос центра при полимеризации бутадиена и изопрена можно, например, представить себе, если исходить из того, что в гипотетическом состоянии I эффект сопряжения выше, чем в состоянии II



Тогда перенос центра осуществляется только в случае возможности возникновения циклического переходного состояния, которому соответствует максимальный эффект делокализации электронов.

Выше отмечалось, что на основе системы $RLi - R_2OK$ в углеводородных средах удается получить статистический микроблочный сополимер бутадиена со стиролом, в котором $\sim 90\%$ бутадиеновых звеньев имеют 1,4-конфигурацию с примерно равным соотношением *цис*- и *транс*-звеньев. В последние годы было показано, что статистический бутадиенстирольный сополимер с аналогичной структурой бутадиеновых звеньев может быть получен под влиянием барийорганических соединений в углеводородных растворах [19]. В этом случае $r_1 = 1,1$ и $r_2 = 0,8$. Это направление исследований открывает новые перспективы для получения бутадиенстирольных каучуков методом анионной полимеризации. Перспектива применения металлоорганических соединений переходных металлов для этой цели остается пока неясной, хотя этот путь в принципе может привести к образованию *цис*-сополимеров. Исследование процесса сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием металлоорганических соединений переходных металлов [20] привело к следующим результатам (табл. 4).

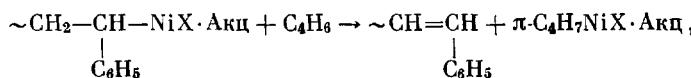
Металлоорганические соединения никеля, приводящие к *цис*-полибутадиену, в принципе обеспечивают возможность получения *цис*-сополимер-

Таблица 4

Относительная реакционность бутадиена (M_1) и стирола (M_2)
и микроструктура цепи

Каталитическая система	M_2 в сополимере, %	Бутадиеновые звенья, %			r_1	r_2	Лите-ратура
		1,4-цис	1,4-транс	1,2-			
π -RNiCl + акцептор	0	92	6	2	4,6	0,13	[21]
	7,2	93	6	1			
	15,4	90	8	2			
	(π -C ₆ H ₅ CH ₂) ₄ Ti	0	15	25	60	27,5	0,02
$(\pi$ -C ₃ H ₅) ₄ Mo + акцептор	0	0—8	2—9	90—98	30	0,02	[20]
	(π -C ₃ H ₅) ₄ W + акцептор	0	0	9	91	10,1	0,2
$(\pi$ -C ₃ H ₅) ₄ Zr	0	61	4	35	34	0,02	[20]

ров бутадиена со стиролом с любым содержанием последнего в цепи, однако r_1 значительно больше r_2 . Наиболее серьезным осложняющим обстоятельством является сильное снижение молекулярного веса с увеличением содержания стирола в сополимере, что связано с протеканием реакции переноса цепи [21]

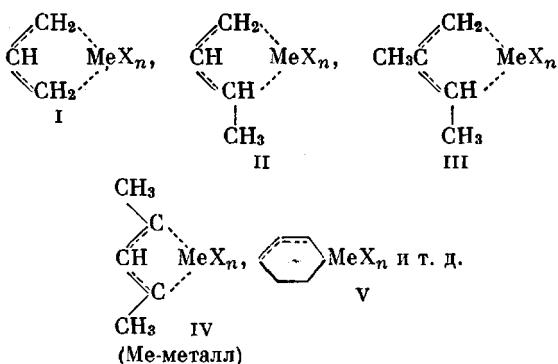


где Акп — акцептор, X — галоген.

В случае тетрабензилтитана и трибензилтитаниода, сильно отличающихся по стереоспецифичности действия при гомополимеризации бутадиена, $r_1 \gg r_2$ и стирол почти не участвует в сополимеризации. Аналогичные эффекты были установлены для π -аллильных комплексов молибдена и вольфрама, которые являются высокостереоизбирательными для формирования 1,2-звеньев. На этих примерах проявляются некоторые принципиальные отличия координационных систем от классических анионных в сольватирующих средах. При сополимеризации диенов со стиролом под влиянием металлоорганических соединений натрия или калия в любых средах или под влиянием литийорганических соединений в сольватирующих средах, т. е. в условиях, приводящих при гомополимеризации диенов к 1,2- или 3,4-звеньям, стирол оказывается значительно активнее диенов ($r_2 \gg r_1$). Оба эти явления (изменение микроструктуры и обращение реакционности) генетически связаны с повышением полярности связи углерод — металл. В рассмотренных системах с участием переходных металлов формирование любых типов структур связано со спецификой координационного механизма действия, а не с изменением степени полярности связи С — металл [20].

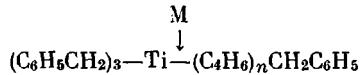
Исследователям, работающим в области стереоспецифической полимеризации, уже давно стало ясно, что в циглеровских системах главная роль принадлежит переходным металлам. Сложность состава систем не позволила найти прямые экспериментальные подходы к изучению природы активных центров и механизма стереорегулирования. Хорошо известно, что алкильные и арильные производные переходных металлов, как правило, весьма нестойки и легко разлагаются в момент образования. Эффект стабилизации металлоорганического соединения при полимеризации сопряженных диенов достигается за счет того, что в реакционном центре содержится двойная связь C=C, сопряженная со связью C — металл. Это и привело нас к выбору π -аллильных комплексов переходных металлов в качестве соединений, наиболее близко моделирующих ожидаемые структуры активных центров при полимеризации диенов [22—25].

Простейшими представителями этих соединений являются π -аллильные комплексы (I), содержащие две равноценные связи CH_2 — металл. В π -кротильтых комплексах (II), моделирующих структуру бутадиенового центра, содержатся две неравноценные связи CH_2 — металл и CH — металл.

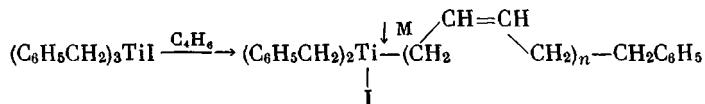


Соединение III отвечает одной из модификаций изопренового активного центра, соединение IV — пентадиенового, а соединение V — циклогексадиенового активного центра. Были синтезированы различные комплексы Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{4+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} и некоторых других металлов. Наиболее подробно в качестве катализаторов полимеризации до настоящего времени изучены соединения Gr, Ni, Ti^{4+} и Mo; в стадии изучения находятся другие перечисленные металлы, для которых удалось получить стабильные при обычных температурах растворимые в углеводородах металлоорганические производные. Можно на нескольких примерах проиллюстрировать значение этого направления для стереоспецифического катализа в прикладном и теоретическом аспектах.

Металлоорганические соединения Ti^{4+} . Тетрабензилтитан в ароматических растворителях является эффективным катализатором гомогенной полимеризации [26]. Проведенные исследования показали [27], что при полимеризации диенов в реакции участвует только одна бензильная группа и что активным центром растущей цепи является соединение



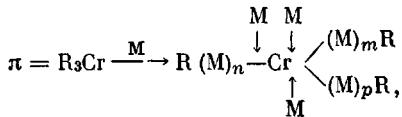
В случае бутадиена полимерная цепь состоит в основном из 1,2-звеньев, в случае изопрена образуются все возможные типы звеньев (1,4-*цис*-, 1,4-*транс*, 3,4- и 1,2-звенья). Важно отметить, что титан остается в четырехвалентном состоянии. При замене одной бензильной группы на иод система становится весьма стереоспецифичной для *цис*-формирования бутадиеновых звеньев



Содержание *цис*-звеньев составляет 95 % от теоретич., и в данной системе в процессе полимеризации участвует только одна бензильная группа, а титан остается четырехвалентным до конца полимеризации [28]. Таким образом, присутствие аниона иода непосредственно у реакционного центра приводит к обращению стереоспецифичности действия системы. Рассмотренные системы по существу не имеют принципиальных отличий от обычных анионных систем (RLi , R_2Ca , R_2Ba и т. д.), в которых полимеризация протекает по обычным σ -связям С — металл.

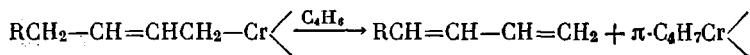
Хроморганические соединения. Высшие окислы хрома на алюмосиликате уже давно известны как катализаторы полимеризации этилена. В случае диенов они высокостереоизбирательны для *транс*-формирования звеньев [29]. В ряде исследований, посвященных изучению механизма действия этих систем, авторы исходили из представлений об активных центрах, в которых участвует хром в высшем валентном состоянии (Cr^{VI} , Cr^{V} и Cr^{IV}).

Природа активных центров стала, однако, ясной только после изучения катализического действия индивидуальных металлоорганических соединений хрома. *Трис-* π -аллильные соединения хрома в растворе вызывают полимеризацию диенов, причем в реакции участвуют все алкенильные группировки [30]

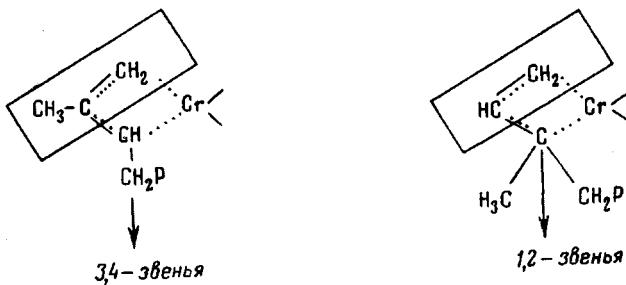


где М — мономер.

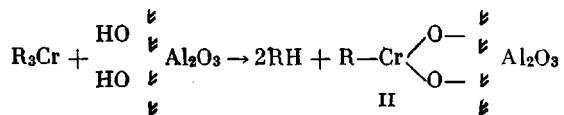
На одном атоме хрома одновременно формируются три полимерные цепи. Однако образующиеся полимеры характеризуются низким молекулярным весом в связи с протеканием реакции переноса цепи в соответствии с уравнением



Каждая полимерная молекула содержит на концах цепи сопряженную систему двойных связей. При полимеризации бутадиена в основном формируются 1,2-звенья (80%), а в случае изопрена образуется полимер, содержащий все возможные типы звеньев примерно в одинаковых количествах. Обращает на себя внимание наличие примерно одинаковых количеств 1,2- и 3,4-изопреновых звеньев (28 и 36%), что указывает на формирование двух типов активных центров, различающихся по структуре лигандов [30]

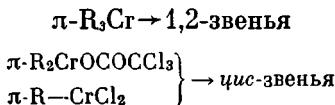


При взаимодействии π -аллильных соединений хрома с прогретыми в вакууме алюмосиликатом, силикагелем и окисью алюминия металлоорганическое соединение полностью переходит из раствора на поверхность за счет реакции



Реакция с силикагелем и алюмосиликатом приводит к выделению одной молекулы RH и к образованию активного центра I, в котором у одного атома хрома сохраняются две алкенильные группы [31]. Важно отметить, что в отличие от исходного R₃Cr, возникающее новое металлоорганическое соединение на поверхности носителя оказывается весьма стабильным, не разрушающимся в течение длительного времени при обычных температурах. Эта система оказалась весьма эффективной для *транс*-полимеризации бутадиена и изопрена в области температур 30—70°. На одном атоме хрома формируются две полимерные цепи с содержанием 95—98% *транс*-звеньев [31, 32].

В связи с высокой стабильностью металлоорганического соединения процесс полимеризации протекает по механизму «живых» цепей без гибели активных центров. Проведенные исследования показали, что количество «мертвого», переходящего в раствор полимера не превышает 3—5% от общего количества молекул, что обусловлено, по-видимому, попаданием в систему случайных примесей, разрушающих катализатор. Молекулярный вес полимера непрерывно растет с глубиной процесса и в соответствии с теорией $M = G/2[\text{Cr}]$, где G — вес заполимеризованного мономера, а [Cr] — концентрация исходного хромоганического соединения. Молекулярный вес полученной на этом катализаторе синтетической «гуттаперчи» составлял 200 000. В случае окиси алюминия реакция приводит к выделению двух молекул RH на один атом хрома и к образованию активного центра II, который оказался *цис*-стереорегулирующим катализатором при полимеризации бутадиена и изопрена. Содержание *цис*-звеньев в полимере составляло 90—93%. Хромоганические соединения становятся *цис*-стереорегулирующими, когда одна или две алкенильные группы заменяются электроотрицательными анионами [30]



Подобное изучение системы CrO₃ на алюмосиликате позволило прийти к выводу о том, что в этой системе реализуется такой же активный центр, как при взаимодействии R₃Cr с алюмосиликатом. Основанием для такого вывода послужили следующие экспериментально установленные зависимости.

1. Полимеризация в системах CrO₃ — алюмосиликат и $\pi\text{-R}_2\text{CrOSi}$ — алюмосиликат протекает по механизму «живых» цепей с непрерывным ростом молекулярного веса с глубиной полимеризации и без образования «мертвого» полимера [31].

2. Обе системы характеризуются одинаковой стереоспецифичностью действия при полимеризации бутадиена и изопрена (*транс*-стереорегулирование) [29, 31].

3. Значения r_1 и r_2 при сополимеризации бутадиена и изопрена совершенно одинаковы для обеих систем и близки к единице [33, 34]. В обоих случаях образуются статистические кристаллические и аморфные *транс*-сополимеры, характеризующиеся одинаковым составом, структурой и свойствами. Эти факты позволяют с достаточной достоверностью сделать вывод о том, что в хромокислом катализаторе активный центр содержит хром в валентном состоянии не выше трех.

Таким образом, на одном и том же атоме хрома в зависимости от его электронного состояния и природы окружающих его лигандов могут быть реализованы все возможные микроструктуры с высокой стереоспецифичностью действия. Это положение, являющееся, по-видимому, общим для всех переходных металлов, было подтверждено на примере соединений титана, ниobia, кобальта, никеля [27, 35]. Хотя в общих обменных реакциях комплексы ($\pi\text{-R}$)_nMe ведут себя как соединения, в которых металл находится

в валентном состоянии n , в сущности, металл находится в более восстановленном состоянии, учитывая его более высокую электронную насыщенность в π -аллильных комплексах. Переход от полиаллильных комплексов к σ -производным сопровождается повышением положительного заряда на атоме металла и изменением стереоспецифичности его действия.

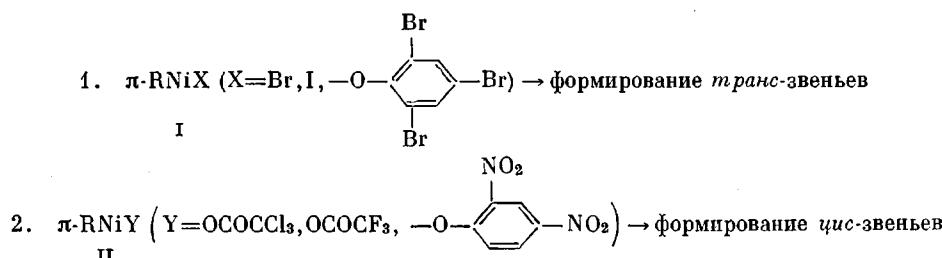
Никельорганические соединения. Третьим примером, иллюстрирующим перспективное значение металлоорганического катализа в процессах по-

Таблица 5
Состав катализитических комплексов

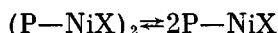
Состав комплексов	Электроноакцепторные соединения (A)
$\pi\text{-R}^+\text{NiCl}$ A^- (Комpleксы с переносом заряда)	 $\text{CCl}_3\text{COCl}_3$, $\text{CCl}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{O}$, $\text{CCl}_3\text{C}(\text{H})=\text{O}$, CCl_3COOH , CF_3COOH , I_2
$\pi\text{-R}^+(\text{ClA})^-$ (Комплексы с переносом аниона)	AlX_3 , TiX_4 , SnX_4 , ZnX_2 , CoCl_2 , $(\text{CCl}_3\text{C}=\text{O})_2\text{M}$

имеризации, является катализ под влиянием π -аллильных комплексов никеля. Эти вопросы подробно освещены в последние годы в журнальных публикациях, и поэтому остановимся только на некоторых важнейших общих положениях.

Соединения общей формулы $\pi\text{-R-NiX}$ являются катализаторами стереоспецифической полимеризации диенов [23, 36–38]



Системы типа I приводят к кристаллическим полимерам изопрена и бутидiena. В большинстве случаев исходные $\pi\text{-RNiX}$ и соответствующие им полимерные металлоорганические соединения никеля в основном находятся в димерном состоянии, а в полимеризации участвует только мономерная форма

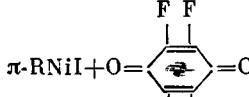


Поэтому скорость процесса пропорциональна $[\text{Ni}]^{0.5}$ [38]. Замена X более электроотрицательными лигандами ведет к повышению скорости полимеризации и обращению стереоспецифичности действия (системы типа II). Но наиболее эффективные системы были получены на основе комплексов $\pi\text{-RNiCl}$ с различными электроноакцепторами (табл. 5) [23, 39, 40].

Комплексы с переносом заряда образуются с участием галохинонов, эффективность которых находится в соответствии с окислительно-восстановительным потенциалом хинонов, галогенсодержащих карбонильных соединений, галоидокислот, I_2 , O_2 и многих других соединений. Комплексы с переносом аниона (типа ионных пар) образуются с участием различных кислот Льюиса. Некоторые из этих систем оказались промышленно-перспективными для получения *цис*-полибутадиена. В тех случаях, когда

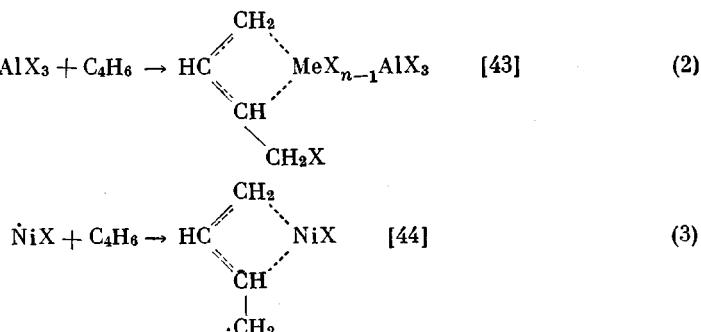
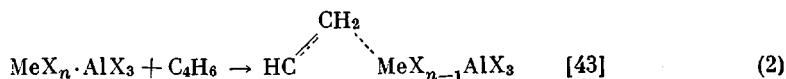
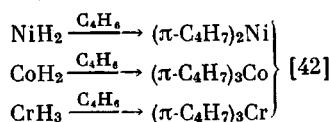
Таблица 6

**Обращение стереоспецифичности под действием
электроноакцепторов [41]**

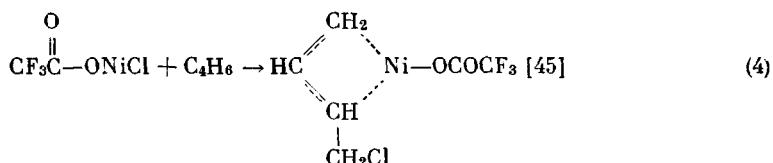
Каталитическая система	Содержание звеньев, %		
	1,4- <i>цис</i>	1,4-транс	1,2-
π -RNI	0	95	5
π -RNI +  = O	97	2	1
π -RNI + CCl_3COOH	96	2	2
π -RNI + SnI_4	85	13	2
π -RNI + I_2	84	15	1

исходное никельорганическое соединение осуществляет *транс*-стереорегулирование, введение электроноакцепторов приводит к полному обращению стереоспецифичности действия (табл. 6).

Обращение стереоспецифичности действия в присутствии таких электроноакцепторов, как I_2 , прямо указывает на то, что эффект действия связан не с заменой лигандов, а с повышением положительного заряда на атоме никеля. Как было установлено, разнообразные пути ведут к образованию π -аллильных активных центров, чем и объясняется стереоспецифический катализ под влиянием различных соединений переходных металлов. В частности, экспериментально были доказаны следующие пути:



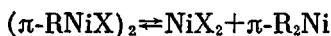
По-видимому, подобным путем инициируется и стероспецифическая полимеризация под влиянием галогенидов других переходных металлов (Co , Nb , Ti)



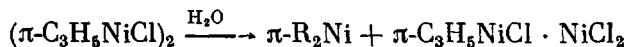
Такого рода смешанные соли по стереоспецифичности действия аналогичны π -аллилникельтрифторацетату. Методом меченых атомов (Cl^{36}) было доказано, что инициирование осуществляется путем внедрения диена по связи $\text{Ni}—\text{Cl}$ [45].

Перечисленные примеры применения индивидуальных соединений хрома, титана и никеля в процессах стереоспецифической полимеризации иллюстрируют перспективу металлоорганического катализа для технических целей. Наиболее существенным является тот факт, что металлоорганический катализ открывает прямые экспериментальные подходы для установления природы активных центров и связи между их строением и избирательностью действия, что является наиболее важной задачей в проблеме предвидения катализического действия. Естественно, что металлоорганический катализ представляет интерес прежде всего для цепных реакций, протекающих через стадии образования связи С — металл. К ним, в частности, относятся реакции олигомеризации ненасыщенных соединений (диенов, олефинов, ацетиленовых соединений), миграция двойных связей в модельных углеводородах и полимерах и реакции гидрирования, протекающие под влиянием π -аллильных комплексов никеля и других металлов [46–50].

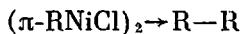
Представляется важным отметить некоторые необычные реакции π -аллильных комплексов в связи с возможностью их протекания в процессах полимеризации. Реакция диспропорционирования



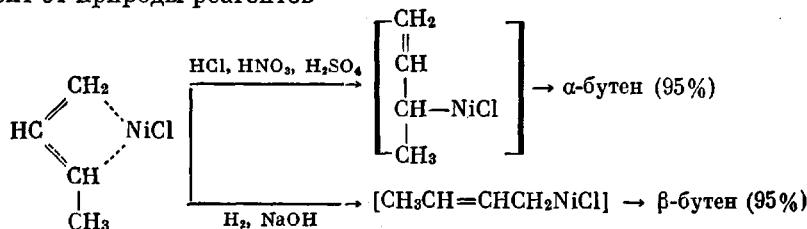
протекает особенно легко, когда X — сульфонатная или трихлорацетатная группы [51]. Образующееся бис- π -аллильное производное никеля является катализатором олигомеризации диенов [47]. Поэтому процесс полимеризации может сопровождаться одновременным образованием циклооктадиена и циклододекатриена. Вода и, по-видимому, основания Льюиса, смещающие равновесие в сторону образования $\pi\text{-R}_2\text{Ni}$ [52, 53].



Второй специфической реакцией является вытеснение продукта рекомбинации (R—R) из координационной сферы



Реакции этого типа протекают под влиянием электроноакцепторных и электронодонорных соединений. В работе [54] было показано, что при разрушении полимерного «никелевого» активного центра, ведущего *cis*-полимеризацию бутадиена, спиртом, меченным тритием в гидроксильной группе или C^{14} в аллоксигруппе, «мертвый» полимер оказывается не радиоактивным, по-видимому, вследствие вытеснения соединения R—R. Следует отметить, что путь разложения π -аллильных комплексов в существенной мере зависит от природы реагентов



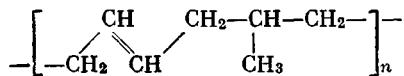
Кислоты разлагают π -кротиленникельхлорид в сторону образования α -бутена, в то время как гидрогенолиз и разложение щелочью с такой же избирательностью ведут к образованию транс- β -бутена [55].

Циглеровские системы. Представляется несомненным, что циглеровский катализ осуществляется с помощью металлоорганических соединений переходных металлов. Последние образуются в результате алкилирования переходного металла алюминийорганическим компонентом. В случае соединений никеля и кобальта системы оказываются пригодными только для полимеризации диенов, а не олефинов.

По-видимому, это связано с тем, что эффект стабилизации металлоорганического соединения достигается в таких системах только за счет π -аллильного состояния активного центра. При полимеризации олефинов системы этого типа, как правило, приводят к низкомолекулярным олигомерным продуктам. В случае соединений хрома и титана системы оказываются эффективными для полимеризации как диенов, так и олефинов, что указывает на образование сравнительно стабильных σ -связей С—металл. Резкое повышение стабильности металлоорганического соединения хрома, как было показано выше, достигается путем химического взаимодействия его с поверхностью силикагеля и алюмосиликата.

Некоторые из переходных металлов имеют очень широкий спектр действия в полимеризационных процессах. Так, циглеровские системы на основе алюминийорганических соединений и различных солей ванадия являются основой для создания различных по характеру стереорегулярных полимеров.

Системы этого типа являются основой для промышленного производства синтетической гуттаперчи, этилен-пропиленового каучука и полиэтилена. Фурукава и др. [56] показали, что системы этого типа в присутствии некоторых кислородсодержащих компонентов при пониженных температурах приводят к чередующемуся сополимеру, в котором бутадиеновое звено находится в транс-конфигурации



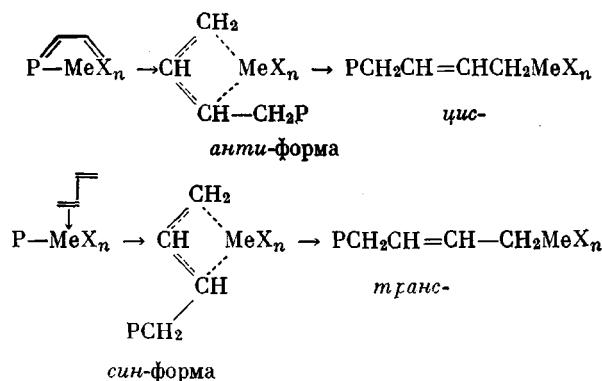
Выбор диенов в качестве исходных мономеров для синтеза каучуков обусловлен традиционным стремлением химиков копировать структуру натурального каучука, в котором каждое повторяющееся элементарное звено в основной цепи содержит четыре углеродных атома. Чередующийся сополимер бутадиена с пропиленом в случае строгого чередования M_1 и M_2 и формирования всех бутадиеновых звеньев в транс- или цис-конфигурациях представляет собой материал, в котором повторяющееся звено содержит шесть углеродных атомов.

Подобные стереорегулярные каучуки — весьма перспективны, если будут достигнуты дальнейшие успехи в повышении степени упорядоченности их структуры.

Широким спектром действия характеризуются также циглеровские системы на основе соединений титана. В связи со сложным составом систем природа активных центров, ведущих эти процессы, остается пока неясной. Не подлежит сомнению, что активными центрами являются соответствующие металлоорганические соединения, отличающиеся лигандами или валентным состоянием металла. Можно ожидать, что максимальная эффективность и стереоспецифичность действия систем в различных процессах будет достигнута на основе соответствующих индивидуальных металлоорганических соединений, моделирующих структуру активных центров растущих цепей.

О механизме стереорегулирования при полимеризации под влиянием комплексов переходных металлов. Первый наиболее традиционный подход

в рассмотрении механизма стереорегулирования состоит в том, что решающим фактором является характер координации диена с переходным металлом [57]



Если диен выступает как бидентатный лиганд, координирующийся с переходным металлом обеими двойными связями, то акт входления в цепь приводит к *анти*-конфигурации активного центра. При вытеснении π -аллильного звена в цепь образуется *цис*-звено. Если координация осуществляется одной двойной связью, то мономер располагается в термодинамически наиболее вероятной транс-коонформации, что приводит к *транс*-конфигурации активного центра. В этом случае в полимерную цепь вытесняется *транс*-звено.

Экспериментальной основой такого подхода являются следующие установленные зависимости.

1. «Окисление» переходного металла в смысле повышения его положительного заряда за счет замены π -аллильной группировки электроотрицательными анионами или путем образования комплексов с электроакцепторами приводит к *цис*-стереорегулирующим системам, что иллюстрировалось выше на примерах соединений хрома и никеля.

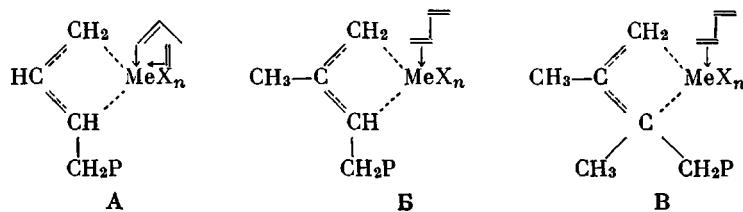
2. Во многих *цис*-регулирующих системах основания Льюиса, координирующиеся с переходными металлами (эфиры, сульфиды, амины и т. д.), приводят к увеличению количества *транс*-звеньев (табл. 7).

3. При сополимеризации бутадиена (M_1) с алкилзамещенными диенами (M_2) (изопреном, 2,3-диметилбутадиеном) под влиянием *цис*-регулирующих систем наблюдается увеличение количества *транс*-бутадиеновых звеньев. Содержание последних растет по мере увеличения содержания M_2

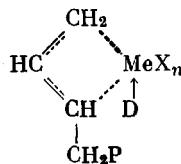
Таблица 7
Влияние электронодонорных добавок на микроструктуру цепи

Катализическая система	Электроно-донор (Δ)	$\text{D} : \text{Al, Ni}$	Содержание звеньев, %			Литера-тура
			1,4-цис	1,4-транс	1,2-	
$\text{R}_3\text{Al} + \text{TiI}_4$	O	—	88	6	6	[58]
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	3	63	37	6	
	$(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{S}$	9	41	53	6	
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	2	73	21	6	
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 \cdot \text{NiCl}_2$	O	—	95	4	1	[59]
		10	88	10	2	
	$(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{S}$	10	71	28	2	
	H_2O	10	12	86	2	

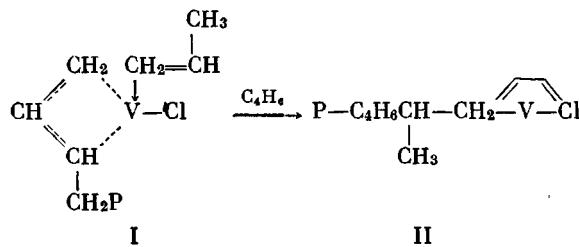
в сополимерах [60–62]. Смысл влияния M_2 на структуру M_1 в сополимере, как полагали [63], состоит в следующем:



При гомополимеризации бутадиена последний координируется обеими двойными связями (соединение А). Наличие на конце цепи (в π -аллильном активном центре) изопренового или 2,3-диметилбутадиенового звена приводит к уменьшению положительного заряда на металле и увеличению вероятности координации бутадиена одной двойной связью (соединения Б и В). В сущности влияние мономера M_2 аналогично влиянию электронодонорных примесей, уменьшающих число координационных мест на переходном металле



Как полагает Фурукава [56], фактор координации играет решающую роль в чередующейся сополимеризации



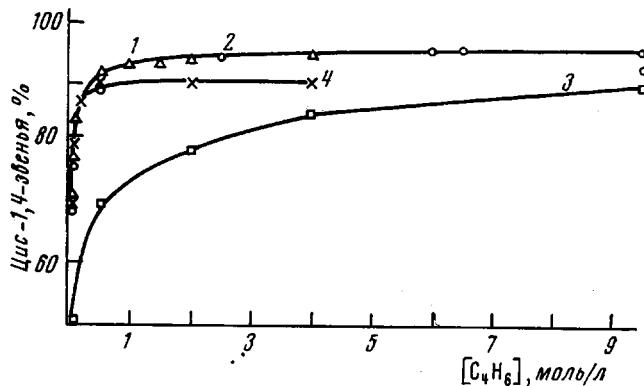
В состоянии π -аллильного комплекса I ванадий сохраняет одно координационное место, которое занимается олефином. После вхождения олефина в цепь II возникает возможность для бидентатной координации диена. Таким образом, возникает саморегулирующаяся система для чередования M_1 и M_2 .

Второй возможный подход для рассмотрения механизма стереорегулирования вытекает из экспериментальных данных о влиянии концентрации мономера на микроструктуру цепи. Было изучено влияние концентрации бутадиена на микроструктуру цепи в различных *цис*-регулирующих системах, в которых был установлен первый порядок скорости по мономеру: $(\pi\text{-R}^1\text{NiCl}\cdot\text{Ni}(\text{OCOCOCl})_2)$; $\pi\text{-R}^1\text{-NiOCOCF}_3$; $\text{R}^1\text{Al}-\text{TiI}_4$; $\text{CoCl}_2+\text{R}^1\text{AlCl}$. Все эти системы применяли для получения *цис*-полибутадиена. Оказалось, что во всех случаях при малой концентрации мономера наблюдается существенное увеличение количества *транс*-звеньев за счет *цис*-звеньев [64] (рисунок).

В первых трех системах малые количества электронодонорных примесей, случайно попадающих в систему, вызывают обращение *цис*-звеньев в *транс*-звенья [58, 59].

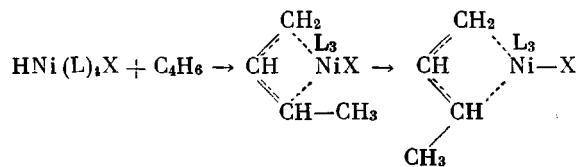
Последняя система характеризуется тем, что те же примеси обращают *цис*-звенья в 1,2-звенья [65].

Увеличение количества *транс*-звеньев в этой системе является прямым указанием на то, что изменение микроструктуры связано с концентрацией мономера, а не с действием примесей, роль которых может возрастать при малой концентрации мономера, когда полимеризация протекает с очень малой скоростью. В работе [66] было показано, что присоединение диена к

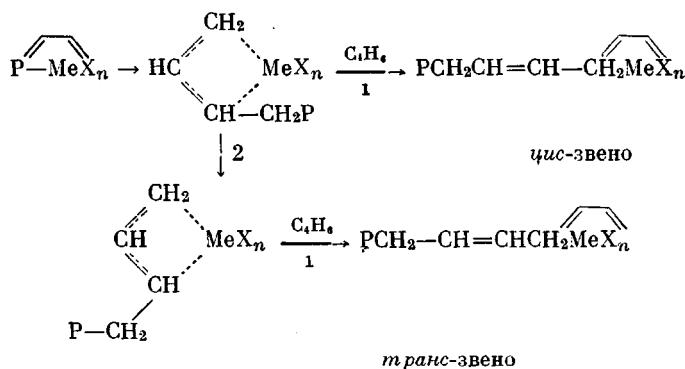


Влияние концентрации мономера на микроструктуру полибутидена для систем $(\pi-C_5H_9NiCl)_2Ni(OCOCCl_2)_2$ (1); $\pi-C_3H_5-NiOCOCF_3$ (гептан, 40°) (2); TiY_2Cl_2-Al (*изо*- $C_4H_9)_3$ (3) и $CoCl_2 \cdot 2Py - R_2AlCl$ (4)

$HNi(L)_4X$, где X – сульфонатная группа, а L – лиганды фосфитов, протекает по уравнению



Первичные акты присоединения ведут к *анти*-конфигурации π -алильного центра, но реакция изомеризации приводит к термодинамически более стабильной *син*-форме. Исходя из возможной роли *анти-син*-переходов, механизм стереорегулирования можно представить следующим образом:



Предлагаемый механизм [64] исходит из того, что диен всегда выступает как бидентатный лиганд, что кажется энергетически наиболее вероятным, особенно для сопряженных диенов. При отсутствии стерических затруднений образование бидентатных комплексов, например с $R_2N-CH_2CH_2NR_2$, $R-O-CH_2CH_2OR$ и др., оказывается значительно более

вероятным, чем с соответствующими третичными аминами или эфирами, взятыми даже в значительном избытке. Содержание *цис*-*транс*-звеньев должно определяться соотношением скоростей роста цепи (направление 1) и *анти*-*син*-изомеризации (направление 2). Это соотношение меняется при резком снижении концентрации мономера, что, как было показано, сопровождается увеличением количества *транс*-звеньев. Выше был приведен ряд доводов в пользу первого механизма. Рассмотрим, в какой мере они могут согласоваться с представлением о решающей роли *анти*-*син*-изомеризации.

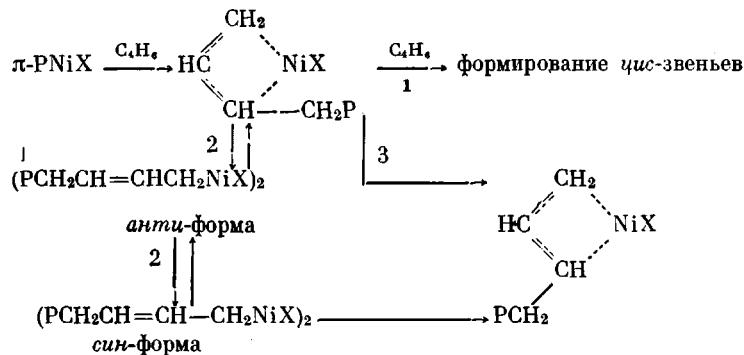
1. В *цис*-регулирующих системах скорость роста цепи, как правило, во много раз больше скорости роста в *транс*-регулирующих системах. В частности, для никелевых систем было доказано, что резкое повышение скорости полимеризации под влиянием электроноакцепторных соединений связано не со стадией инициирования, а со стадией роста цепи. Роль повышения положительного заряда переходного металла с этих позиций состоит в уменьшении продолжительности «жизни» конечного π -аллильного звена в активном центре, что приводит к сохранению первично сформированной *цис*-структуре.

2. Во всех *цис*-регулирующих системах электронодонорные добавки (R_2S , R_3N , R_2O и др.) резко уменьшают скорость полимеризации, что приводит к увеличению продолжительности «жизни» конечного звена и доли изомеризованных структур.

3. Обращение *цис*-бутадиеновых звеньев в *транс*-звенья при сополимеризации протекает наиболее интенсивно в системах, в которых $r_1 > r_2$, т. е. когда второй мономер (изопрен, 2,3-диметилбутадиен) менее активен, чем бутадиен, что также приводит к задержке стадии вытеснения конечного бутадиенового звена в цепь под влиянием M_2 . Во всех этих случаях процесс сополимеризации протекает с меньшей скоростью, чем гомополимеризация бутадиена. В тех случаях, когда $r_1 = r_2$, например при сополимеризации бутадиена и изопрена под влиянием *транс*-регулирующих хромсодержащих систем или под влиянием систем $R_3Al - TiCl_4$, в сополимерах статистически распределенные звенья m_1 и m_2 сохраняют такую же конфигурацию, как в гомополимерах [33, 34, 62]. И наконец, когда $r_2 > r_1$, например при полимеризации смесей бутадиена с циклогексадиеном под влиянием $\pi-RNiX$ — акцептор, бутадиеновые звенья сохраняют *цис*-стабильную независимо от состава сополимера [67]. Таким образом, были получены *цис*-сополимеры бутадиена с циклогексадиеном. При сополимеризации в *транс*-регулирующей системе $(\pi-RNiI)_2$ r_2 также оказывается выше r_1 , и в этом случае в соответствии с ожидаемым наблюдается переход *цис*-бутадиеновых звеньев сополимера в *транс*-звенья [68]. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные не противоречат представлениям о решающей роли *анти*-*син*-изомеризации в механизме стереорегулирования. Однако роль этого факто-ра в механизме полимеризации станет более ясной после непосредственного изучения кинетики изомеризации в соответствующих условиях.

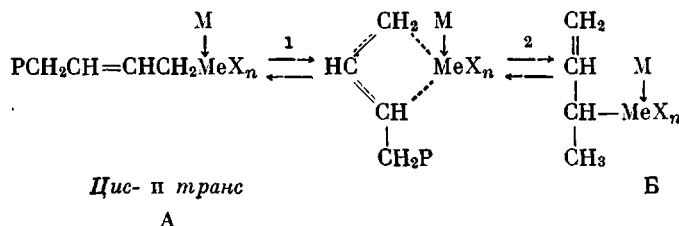
Следует, однако, отметить, что *транс*-регулирующие системы состава $\pi-RNiX$, где X — иод, бром или хлор, характеризуются тем, что скорость полимеризации диенов пропорциональна $[\pi-RNiX]^{0.5}$ [38], в то время как в *цис*-регулирующих никелевых системах ($\pi-RNiX$ — акцептор, $\pi-RNiOCOCCl_3$) скорость полимеризации пропорциональна концентрации никеля в первой степени [36, 69, 70]. Отсюда следует, что в *транс*-регулирующих никелевых системах полимеризация протекает только на мономерных формах $\pi-RNiX$ и что основное количество растущих цепей находится в виде димера, не участвующего в полимеризации. Тем самым напрашивается генетическая связь между *транс*-стереорегулированием и наличием в системе «спящих» ассоциатов (димеров), как и в случае литийорганических соединений. В этих системах возникают благоприятные условия для *анти*-*син*-изомеризации звеньев в долгоживущих ассоциатах. Поэтому повышение порядка по мономеру, свидетельствующее о резком увеличении доли мономерных $\pi-RNiX$, уменьшает долю димеров и приводит к *цис*-стереоре-

гулированию. Тогда уточненная схема реакции представляется следующим образом:



В транс-регулирующих системах реакция (2) определяет в основном структуру звена. В присутствии электронодонорных примесей (D) увеличивается степень диссоциации, что сопровождается образованием мономерной формы (π -RNiXD). В этом случае сильно уменьшается скорость роста цепи и определяющим становится направление 3, которое приводит к увеличению количества транс-звеньев.

Представляется необходимым отметить, что π -аллильная координация является только фактором стабилизации металлоорганического соединения, а полимеризация, по-видимому, протекает только по σ -связи C—Me



До сих пор мы рассматривали механизм формирования звеньев при протекании реакции в направлении (1). Направление (2), которое приводит к 1,2-(3,4-)звеньям, как было показано при разложении π -C₄H₆NiCl кислотой, становится определяющим (выход α -бутина — 95% от теории). Системы на основе π -R₄Mo и π -R₄W оказались весьма стереоспецифичными для получения 1,2-полибутадиена, в том числе стереорегулярного (кристаллического) [71, 72].

Аналогичная микроструктура реализуется в некоторых циглеровских системах, состоящих из алюминийорганических соединений и солей кобальта [73]. В указанных системах соединение Б оказывается, по-видимому, более стабильным, чем соединение А.

Раскрытие циклоолефинов и реакция метатезиса. Раскрытие циклоолефинов — новый путь координационного катализа, открывающий перспективы синтеза полимеров, недоступных для получения обычными методами. Лет 10 тому назад была открыта неожиданная для химиков реакция перераспределения двойных связей, получившая название метатезиса олефинов

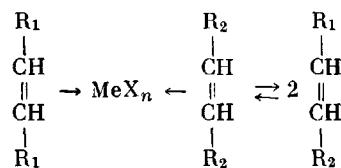


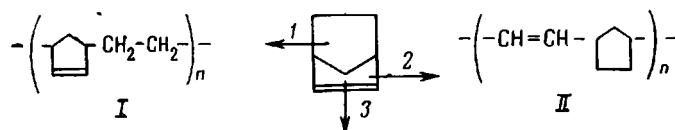
Таблица 8

Состав катализитических систем, используемых для реакций
диспропорционирования олефинов и полимеризации циклоолефинов
с раскрытием цикла

Состав систем	Литература	Состав систем	Литература
RAlCl ₂ — MoCl ₂ (NO) ₂ (PPh ₃) ₂	[74]	R ₄ Sn — WCl ₆	[79]
RAlCl ₂ — WCl ₂ (NO) ₂ (PPh ₃) ₂	[74]	R ₃ Al — ReCl ₅	[80]
RAlCl ₂ — WCl ₆	[75, 76]	Mo(CO) ₆ /Al ₂ O ₃	[81]
R ₃ Al(R ₂ AlCl) — WCl ₆	[77]	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	[81]
R ₃ Al — MoCl ₅	[77]	Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃	[82]
RLi + WCl ₆	[78]		

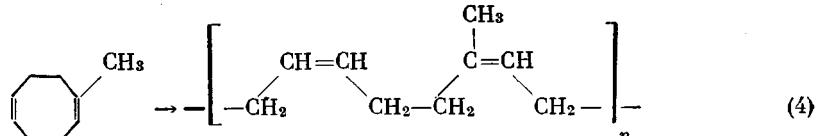
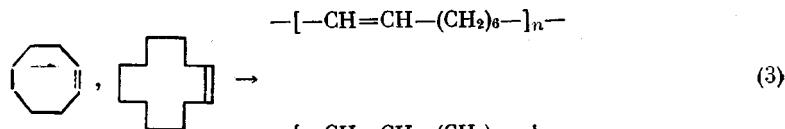
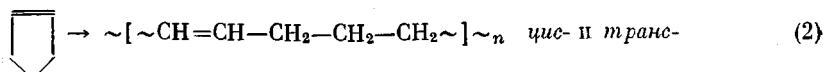
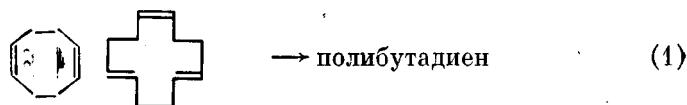
В состоянии координации с переходным металлом протекает реакция перераспределения двойных связей с образованием равновесной смеси олефинов, сохраняющих исходную ненасыщенность. В гомогенных системах реакция протекает с огромными скоростями без тепловых эффектов. В табл. 8 приводится состав некоторых систем, рекомендуемых для этой цели.

В настоящее время круг систем, применяемых для этой цели, значительно расширился за счет применения различных производных вольфрама и молибдена в комбинации с металлоорганическими соединениями, восстанавливающими переходный металл, и с кислотами Льюиса. Перечисленные системы внешне напоминают циглеровский катализ, включая высшие окислы металлов на носителях, находящиеся в аналогии с хромокиснными системами, применяемыми для полимеризации олефинов и диенов. Однако это сходство, по-видимому, касается только исходного состава систем и не отражает существа явления. В циглеровском катализе необходимым условием для проявления катализитического эффекта является образование реакционной, но относительно стабильной связи С—М, которая участвует в актах роста цепи. В рассматриваемых системах необходимым условием является особый тип координации молекул олефинов с переходным металлом, ведущим к потере индивидуальности двойных связей исходных олефинов. Все перечисленные системы оказались эффективными для реакции раскрытия малонапряженных и ненапряженных циклоолефинов — реакций, ведущих к образованию высокомолекулярных соединений. Рассмотрим эту реакцию на примере раскрытия цикла норборнена



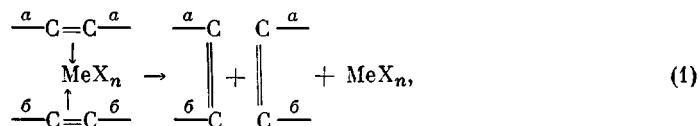
Если бы реакции протекали в направлении 1, то это привело бы к образованию полимера, в котором двойные связи сохранились бы в циклах (структура I). Если исходить из обычных представлений о природе активных центров, то этот путь кажется наиболее вероятным, учитывая, что разрыв связи С—С в данном случае ведет к активным центрам (радикалам, ионам, ионным парам), сопряженным с двойной связью. Оказалось, что образующаяся полимерная связь характеризуется только структурой II, что позволило Натта высказать предположение о протекании реакции в направлении (2) [83]. Однако после работ Далласта и других исследователей стало совершенно ясно, что раскрытие циклоолефинов протекает только в направлении (3), что также приводит к полимерам со структурой II, и что реакция раскрытия циклоолефинов представляет собой частный случай реакций метатезиса олефинов. Рассмотрим сначала вопрос о перспективном

значении этой реакции для проблемы синтеза полимеров



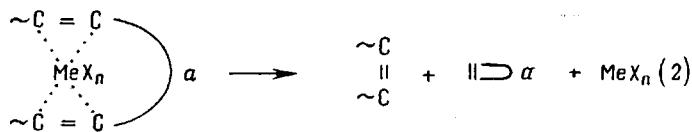
Раскрытие циклобутена, циклооктадиена и циклододекатриенов может приводить только к образованию полибутадиена. Интерес к циклооктадиену обусловлен тем, что он легко получается из бутадиена с выходом более 90% и что полимеризация его протекает с малым тепловым эффектом (4–5 ккал/моль). Это открывает определенные технологические перспективы для процесса получения *цис*-полибутадиена из циклооктадиена. Многие диспропорционирующие системы весьма стереоспецифичны для *цис*- или *транс*-раскрытия циклоолефинов, и поэтому задача получения соответствующих полимеров в настоящее время не встречает особых затруднений. Однако, как будет показано ниже, вследствие обратимости процесса *цис*-полибутадиены, получаемые раскрытием циклооктадиена и полимеризацией бутадиена, могут существенно различаться.

Раскрытие циклопентена (уравнение (2)) ведет к образованию *цис*- и *транс*-полипентенамеров, из которых последний оказался весьма ценным высокоэластичным каучуком [84]. Раскрытие циклооктена и циклододецена (уравнение (3)) приводит к кристаллическим *транс*-материалам с температурами плавления 73 и 83° соответственно. Естественно, что при увеличении размеров цикла значение температуры плавления будет приближаться к температуре плавления полиэтилена. При сополимеризации различных циклов образуются аморфные каучуки, которые после завершения реакции перераспределения содержат статистически распределенные мономерные звенья в соотношениях, соответствующих составу исходной смеси мономеров независимо от их относительной реакционности. Это определяется тем, что в реакциях перераспределения участвует не только исходный циклоолефин, но и ненасыщенная полимерная цепь, что в конце концов приводит к статистическому распределению [85]. В случае стереоспецифического раскрытия циклического содимера бутадиена и изопрена (уравнение (4)) может быть получен весьма интересный новый вид каучука, в котором чередуются бутадиеновые и изопреновые звенья. Элементарное повторяющееся звено в таком каучуке будет содержать восемь атомов углерода в основной цепи. Решение подобных задач будет определяться дальнейшими успехами в данной области стереоспецифического катализа



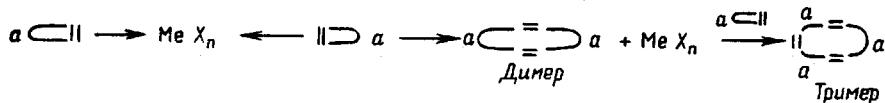
где *a* и *b* — длины углеводородных последовательностей.

Межмолекулярная реакция перераспределения (1) приводит только к изменению молекулярно-весового распределения при сохранении общего количества полимерных молекул в системе

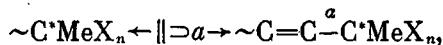


Внутримолекулярное перераспределение (реакция (2)) в каждом акте приводит к удвоению числа молекул и к образованию циклических ненасыщенных структур. Как было показано [86], линейный полибутадиен в разбавленных растворах под влиянием диспропорционирующих систем превращается в набор циклических полимерных молекул. Аналогичные реакции протекают и в ходе полимеризации циклоолефинов, что представляет определенный интерес для синтеза циклических олигомеров. Реакция перераспределения между полимерной цепью и олефином $\text{XCH}=\text{CHX}$ или реакция сополимеризации циклоолефинов с тем же соединением может приводить к линейным олигомерам, содержащим функциональную группу X на концах цепей.

Механизм процесса и природа активных центров. Как уже отмечалось выше, реакции метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов имеют одну и ту же природу. Представлялось принципиально важным выяснить, протекает ли процесс по ступенчатому или цепному механизму. В первом случае в начальной стадии, когда система в основном состоит из мономерного циклоолефина, в ней должны возникать только олигомерные продукты (димеры, тримеры и т. д.). Если исходить из схемы, предложенной ранее для реакции метатезиса олефинов [87, 88], то ступенчатый механизм можно представить следующим образом:



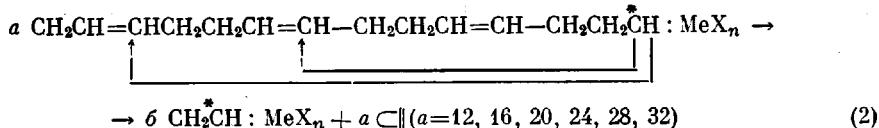
Если реакция протекает по цепному механизму и процесс лимитируется стадией образования какого-то начального активного центра, то высокомолекулярные продукты могут образоваться и в начальной стадии полимеризации



где $\sim \text{C}^*$ – активный центр.

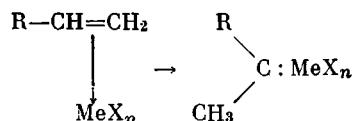
Проведенные исследования [89, 90] на примерах различных циклоолефинов показали, что уже при малой глубине конверсии мономеров (5–8%) образуются очень высокомолекулярные продукты полимеризации (молекулярный вес более 100 000), что является прямым доводом в пользу цепного механизма процесса [91]. Это, по-видимому, следует распространить и на реакцию метатезиса олефинов. Однако при полимеризации циклоолефинов наряду с образованием в качестве основного продукта высокомолекулярного соединения возникает некоторое количество низкомолекулярных олигомерных продуктов. Последние могут возникнуть на основе частичного наслоения ступенчатого процесса или вследствие цепной реакции внутримолекулярного перераспределения, которое в случае линейного полибутадиена приводит к деструктивной циклизации каучука





При ступенчатом протекании реакции (1) число углеродных атомов в олигомерах должно быть кратным восьми. Если образование олигомеров обусловлено обратимостью процесса (реакция (2)), то количество углеродных атомов в олигомере должно быть кратным четырем. Масс-спектрометрические исследования состава олигомеров, образующихся из циклооктадиена, показали, что они соответствуют реакции (2) [88, 90]. Отсюда следует, что образование низкомолекулярных продуктов при полимеризации циклоолефинов находится в связи с развитием внутримолекулярных реакций перераспределения, доля которых возрастает с уменьшением концентрации мономера и полимера в растворе.

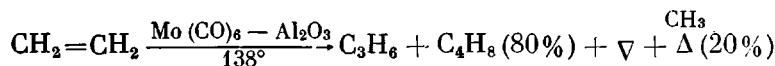
Ни один из известных типов активных центров (свободные радикалы, ионы, ионные пары, обычные координационные системы, действующие с участием металлоорганических соединений) не способен инициировать реакции перераспределения двойных цепей. Мы встречаемся в данном случае с новым, неизвестным ранее типом активного центра. На основе некоторых косвенных экспериментальных данных были высказаны соображения [91], что активным центром, ведущим цепной процесс, является комплекс карбена с переходным металлом, который может возникнуть в координационной сфере переходного металла, например в результате реакции



Образование стабильных комплексов карбенов с рядом переходных металлов (Cr, Mo, Pd, W, Fe) доказано на примерах соединений общей формулы $\begin{array}{c} X \\ | \\ \text{C} : \text{MeX}_n, \quad \text{где } X = \text{OR}, \text{ SR}, \text{ SeR}, \text{ NR}_2, \text{ NHR}, \text{ OH}, \text{ NH}_2; \quad Y = \text{R}, \\ | \\ Y \end{array}$

OR, NR₂ [92]. Это, по-видимому, означает, что координация с переходным металлом делает энергетически более доступным образование карбенов. В тех случаях, когда у карбенового центра имеются гетероатомы (N, O, S, Se), образуются кристаллические стабильные соединения. Как известно, непосредственная диссоциация двойных связей с образованием таких активных частиц, как свободные карбены, протекает в отсутствие переходных металлов только в специфических условиях при весьма высоких температурах.

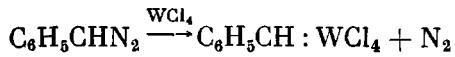
При выдерживании этилена при 138° над катализатором, полученным из карбонила молибдена и окиси алюминия, Бэнкс [81] установил, что при этом образуется небольшое количество продуктов превращений этилена, которые состоят в основном (80%) из пропилена и бутенов и 20% циклопропана и метилциклоопропана в расчете на вступивший в реакцию этилен.



Образование циклопропана и его производных, как отмечено в [91], могло быть обусловлено только возникновением активных центров типа CH_2^+ и CH_3CH^+ , реагирующих с этиленом по пути, характерному для карбенов. В настоящее время в нашей лаборатории получены экспериментальные данные, которые могут быть рассмотрены как прямые доказательства воз-

можности использования комплексов карбенов с переходными металлами для инициирования цепного процесса перераспределения двойных связей.

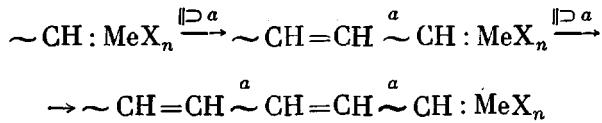
Известно, что распад диазосоединений общей формулы $RCHN_2$ под влиянием солей меди и некоторых других металлов приводит к образованию карбенов, реагирующих далее с олефинами с образованием циклопропановых и других производных. Было показано, что распад фенилдиазометана под влиянием WCl_6 и WCl_4 приводит к инициированию цепного процесса раскрытия циклоолефинов



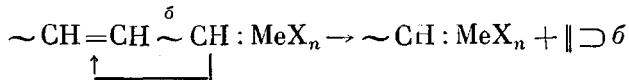
Реакция, протекающая практически мгновенно при введении в систему нескольких капель разбавленного раствора фенилдиазометана, сопровождается образованием очень высокомолекулярных ($[\eta] = 5-9$) полициклооктадиена, полипентенамера. В отсутствие мономера распад приводит к образованию стильбена, по-видимому, по реакции



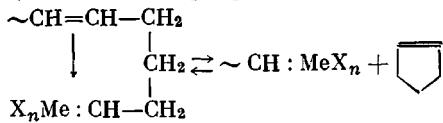
Механизм цепной стадии роста цепи под влиянием карбенового комплекса можно представить следующим образом:



Приведенная схема предусматривает, что акты роста цепи приводят к образованию линейных полимерных молекул. По мере уменьшения концентрации мономера увеличивается вероятность реакции карбенового активного центра с собственной цепью, что ведет к образованию циклических молекул

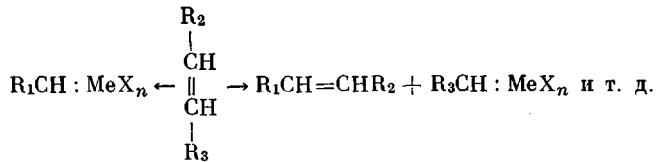


В тех случаях, когда существует большая стерическая вероятность комплексообразования переходного металла с ближайшей двойной связью полимерной цепи, возникает видимость равновесия полимер — мономер, как это установлено для цикlopентената [93]



Для других циклоолефинов характерно образование при внутримолекулярном перераспределении двойных связей набора ненапряженных циклических молекул, участвующих в реакции роста цепи аналогично исходному циклоолеину.

Цепной механизм реакции метатезиса олефинов, исходя из карбеновой природы активных центров, можно представить следующим образом:



Важно отметить, что перераспределяющие катализаторы во многих случаях характеризуются высокой стереоселективностью действия, приводя при полимеризации циклоолефинов к образованию почти чистых *цис*- или *транс*-конфигураций. Так, из циклопентена может быть получен *транс*-полипентенамер и *цис*-полипентенамер, из циклооктадиена — *цис*-полибутадиен или стремящееся к равновесию соотношение *цис*-*транс*-звеньев. Последнее обычно наблюдается в случаях, когда системы содержат катионоактивные компоненты (RAICl_2 , R_2AlCl , WCl_6 и др.) в отсутствие оснований Льюиса.

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

Поступила в редакцию
4 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Басова, З. Ф. Диценко, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **B14**, 272, 1972.
2. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **35**, 259, 1959.
3. F. J. Welch, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1345, 1958.
4. H. L. Hsieh, J. Polymer Sci., **A3**, 153, 1965.
5. W. Gerbert, J. Hins, M. Sinn, Makromolek. Chem., **144**, 97, 1971.
6. H. L. Hsieh, D. J. Worsfold, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 449, 1968.
7. А. Х. Багдасарьян, Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Высокомолек. соед., **B11**, 243, 1969.
8. M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sanata, J. Polymer Sci., **B9**, 61, 1971.
9. S. Bushwater, D. Worsfold, G. Hollyngsworth, Macromolecules, **5**, 369, 1972.
10. А. Х. Багдасарьян, Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, В. М. Фролов, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969; Н. А. Смирнягина, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, **192**, 109, 1970.
11. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **193**, 1335, 1970.
12. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **209**, 847, 1973.
13. А. А. Коротков, Angew. Chemie, **70**, 85, 1958.
14. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., **2**, 1811, 1960.
15. Ю. Л. Спирич, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **139**, 839, 1961.
16. Е. Л. Воллерштейн, Диссертация, 1973.
17. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Кропачева, К. В. Нельсон, Н. П. Никитина, Докл. АН СССР, **151**, 1322, 1963.
18. B. Levresse, E. Fronta, P. Remp, Makromolek. Chem., **142**, 111, 1971.
19. Р. В. Басова, Е. Н. Свиридович, Е. Е. Москерова, А. А. Арест-Якубович. Докл. АН СССР, **212**, 1131, 1973.
20. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **202**, 1071, 1973.
21. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **181**, 892, 1968.
22. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Высокомолек. соед., **6**, 2202, 1964; Докл. АН СССР, **161**, 583, 1965.
23. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, «Наука», 1968.
24. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 344.
25. И. Н. Маркевич, А. Е. Тигер, Е. И. Тинякова, Н. Н. Стефановская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B11**, 185, 1969.
26. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1970, 661.
27. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **202**, 1329, 1972.
28. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **208**, 856, 1973.
29. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшулер, Докл. АН СССР, **124**, 595, 1959.
30. И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **A11**, 1840, 1969.
31. В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B12**, 566, 1970; **A15**, 647, 1973.
32. Н. Н. Стефановская, В. Л. Шмонина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **211**, 862, 1973.
33. В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **209**, 369, 1973.

34. В. Л. Шмонина, Ф. Е. Куперман, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., *A9*, 1602, 1967.
35. И. А. Орешкин, И. Я. Островская, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *173*, 1349, 1967.
36. В. А. Яковлев, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, О. Н. Яковleva, Высокомолек. соед., *A11*, 1645, 1969.
37. Л. М. Варданян, Нго Зуй Кыонг, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., *B13*, 19, 1971.
38. А. М. Лазуткин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, *175*, 859, 1967.
39. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, Д. Д. Бабицкий, Докл. АН СССР, *177*, 140, 1967.
40. Е. А. Мушкина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *177*, 361, 1967.
41. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1967, 1170, 2584; Высокомолек. соед., *B11*, 746, 1969.
42. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, *164*, 119, 1965; Высокомолек. соед., *A9*, 633, 1967.
43. К. Г. Миссеров, И. Л. Кершенбаум, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *166*, 1111, 1968; Высокомолек. соед., *B10*, 673, 1968.
44. Н. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1967, 1632; Докл. АН СССР, *197*, 1344, 1971.
45. F. Davans, I. P. Durand, P. Teyssie, J. Polymer Sci., *B10*, 493, 1972.
46. B. Bogdanović, B. Henc, H. G. Karmann, G. Wilke, Industr. and Engng Chem., *62*, 34, 1970.
47. G. Wilke, Angew. Chimie, *75*, 10, 1963; B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kroner, G. Wilke, Liebigs Ann. Chem., *727*, 143, 1969.
48. В. О. Рейхсфельд, Б. И. Бейн, К. Л. Маковецкий, Докл. АН СССР, *190*, 125, 1970.
49. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, И. И. Ермакова, И. Г. Жучихина, И. Ю. Церетели, Докл. АН СССР, *187*, 1312, 1969.
50. О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *177*, 1359, 1967; Кинетика и катализа, *10*, 273, 1969.
51. В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., *1421*, 1968; Докл. АН СССР, *205*, 1389, 1972.
52. А. В. Волков, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *183*, 1083, 1968.
53. E. I. Corey, L. S. Hegedus, M. S. Sammelbach, J. Amer. Chem. Soc., *90*, 2417, 1968.
54. В. М. Фролов, Г. В. Йсаагулянц, В. М. Горелик, А. П. Климов, О. П. Паренаго, Б. А. Долгоплоск, Кинетика и катализа, *13*, 498, 1972.
55. Т. К. Выдрина, Диссертация, 1970.
56. J. Furukawa, R. Hirai, M. Nakoniwa, J. Polymer Sci., *B7*, 671, 1969; Angew. Makromolek. Chemie, *23*, 189, 1972; Polymer Letters, *9*, 931, 1971.
57. Б. А. Долгоплоск, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, *173*, 1087, 1967.
58. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, С. И. Костина, Докл. АН СССР, *151*, 1118, 1963; *146*, 1141, 1962.
59. Е. А. Мушкина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., *B9*, 784, 1967.
60. Л. С. Бреслер, Диссертация, 1964.
61. J. Furukawa, Kogyo Kagaku Zasshi, *65*, 2074, 1962.
62. И. Н. Смирнова, Диссертация, 1971.
63. Б. А. Долгоплоск, С. И. Бейлин, Ю. В. Коршак, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11*, 2569, 1973.
64. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, Т. В. Соболева, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, *205*, 387, 1972.
65. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *155*, 873, 1964; *163*, 1147, 1965.
66. C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., *92*, 6777, 1970.
67. Г. М. Черненко, С. И. Бейлик, Б. А. Долгоплоск, М. П. Тетерина, Докл. АН СССР, *203*, 133, 1972.
68. Л. М. Варданян, Нго Зуй Кыонг, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., *B13*, 19, 1971.
69. Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *183*, 591, 1968.
70. А. Г. Азизов, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *190*, 582, 1970.
71. И. А. Орешкин, Л. И. Редькина, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., *B14*, 384, 1972.
72. Р. И. Тер-Минасян, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *214*, 96, 1974.
73. E. Susa, J. Polymer Sci., *C4*, 399, 1964.
74. E. A. Zuech, W. B. Hughes, D. H. Kubicer, J. Amer. Chem. Soc., *92*, 528, 1970.
75. N. Calderon, E. A. Ofstead, J. Polymer Sci., *5*, A-1, 2209, 1967.
76. N. Calderon, E. A. Ofstead, K. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., *90*, 4133, 1968.
77. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Carelli, Makromolek. Chem., *91*, 87, 1966.

78. *J. Wang, H. R. Manapace*, J. Organ. Chem., **33**, 3794, 1968.
79. *P. R. Hein*, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **11**, 163, 1973.
80. *J. Uchida, M. Hidai, T. Tatsumi*, Bull. Chem. Soc., Japan, **45**, 1158, 1972
81. *R. L. Banks, G. C. Baily*, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, **3**, 170, 1964.
82. *J. C. Mol, J. A. Moulijn, C. Bodhouwer*, Chem. Comm., 1968, 633.
83. *G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti*, Angew. Chemie, **76**, 765, 1964.
84. *F. Haas, K. Nützel, G. Pampus, D. Thiesen*, Rubber Chem. and Technol., **43**, 1116, 1970.
85. *Л. М. Варданян, Ю. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, Б. А. Долгоплоск*, Докл. АН СССР, **208**, 1349, 1973.
86. *Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Ю. А. Патрушин, Д. Е. Стерензат*, Докл. АН СССР, **195**, 1388, 1970.
87. *C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner*, J. Catalysis, **7**, 269, 1967.
88. *K. W. Scott, N. Calderon*, Addition and Polycondensation Polymerization Processes, Washington, 1969, p. 399.
89. *P. Günther, F. Haas*, Angew. Makromolek. Chemie, **14**, 87, 1970.
90. *Ю. В. Коршак, Л. М. Варданян, Б. А. Долгоплоск*, Докл. АН СССР, **208**, 1138, 1973.
91. *Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова*, Докл. АН СССР, **202**, 871, 1972.
92. *D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert*, Chem. Revs., **72**, 545, 1972.
93. *E. A. Ofstead, N. Calderon*, Makromolek. Chem., **154**, 21, 1972.
-