

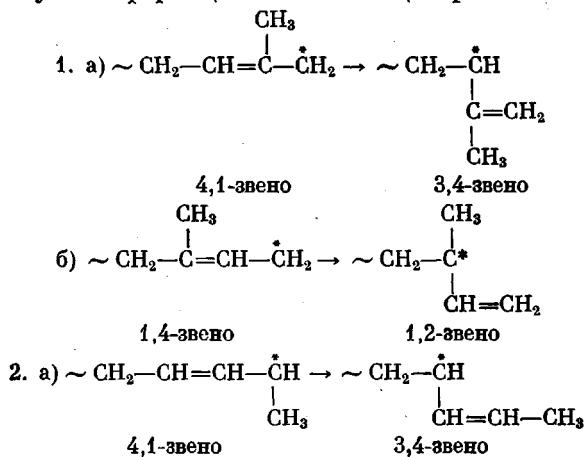
УДК 541.64 : 547.315.2

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И МЕХАНИЗМ
КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ **Обзор*I. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ И МЕХАНИЗМ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ*Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И.*

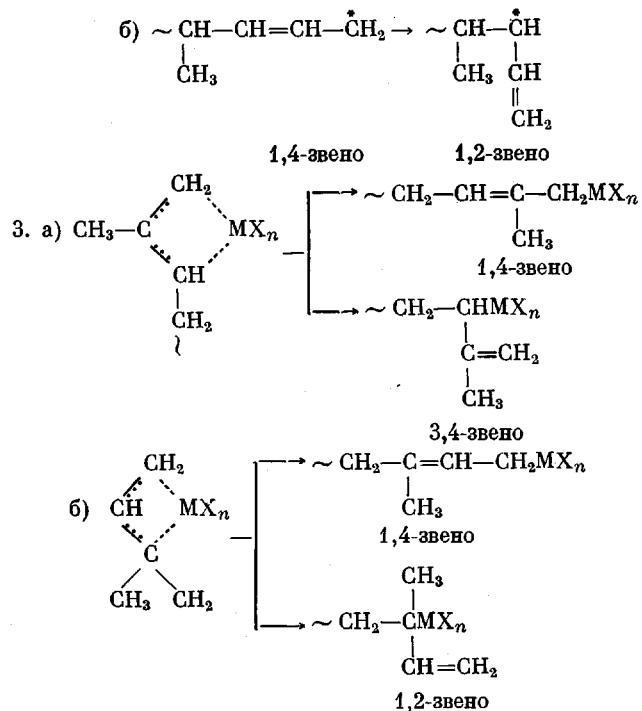
Приведены экспериментальные исследования авторов с сотрудниками по изучению природы активных центров при стереоспецифической полимеризации диенов под влиянием индивидуальных металлоорганических соединений никеля, титана(IV), хрома, молибдена и других металлов. Изучена связь между строением активных центров и стереоспецифичностью их действия.

Выдвинутые на основе экспериментальных данных представления о механизме стереорегулирования при полимеризации диенов под влиянием соединений переходных металлов и литийорганических соединений исходят из того, что первично формирующиеся звенья всегда имеют *цис*-конфигурацию, а микроструктура цепи определяется соотношением скоростей роста цепи и *анти-син*(*цис-транс*)-изомеризации звеньев в активных центрах (в мономерных формах или ассоциатах). Рассматривается механизм формирования 1,2(3,4)-структур.

При полимеризации сопряженных диенов могут формироваться 1,4(4,1)-звенья в *цис*- или *транс*-конфигурациях и 1,2- и 3,4-звенья. Соотношение между количеством звеньев 1,4 и 4,1 отражает однородность построения цепи по признаку «голова — хвост». Микроструктура цепи иногда дает некоторую информацию о природе активных центров. Так, при радикальной, ионной или координационной полимеризации несимметричных замещенных бутадиенов содержание 1,2- и 3,4-звеньев отражает определенную конформацию активного центра.



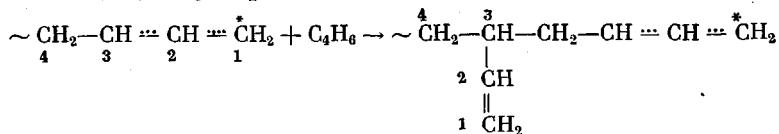
* Обзор представляет собой доклад, прочитанный на симпозиуме «Реакции образования и превращения макромолекул», Ленинград, 1976 г.



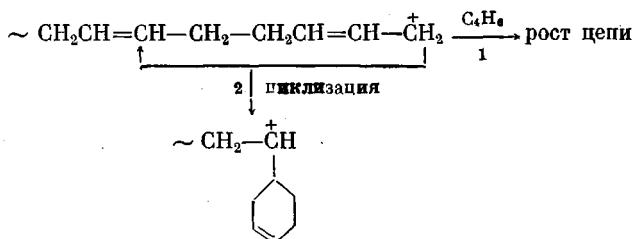
Наличие 3,4-звеньев указывает на активный центр, в котором конечное звено имеет 4,1-конфигурацию, а наличие 1,2-звеньев — на образование активных центров типа 1,4. Одновременное формирование 1,2 и 3,4-звеньев свидетельствует о неоднородности построения цепи по признаку «голова — хвост». Следует указать, что может и не быть строгой корреляции между содержанием 1,4- и 4,1-структур и структур 1,2 и 3,4. Примеры За и Зб иллюстрируют подобное же явление в случае координационной полимеризации под влиянием π -аллильных комплексов переходных металлов, поскольку 3,4-звенья могут возникать только из π -аллильного центра За, а 1,2-звенья — из π -аллильного центра Зб. При рассмотрении вопроса о механизме стереорегулирования мы исходим из того, что структура формирующихся при полимеризации звеньев определяется природой активного центра, включающего концевое звено цепи, а не конфигурацией мономера в момент вхождения его в цепь. Это означает, что *цик*- и *транс*-звенья в цепи генетически не связаны с цисоидным или трансоидным состоянием мономера и что формирование 1,2- или 3,4-структур не связано с участием той или другой изолированной двойной связи диена в полимеризации. Представляется необходимым отметить некоторые характерные черты при полимеризации диенов в системах, в которых фактор координации мономера не имеет определяющего значения в стереорегулировании.

При радикальной полимеризации бутадиена соотношение *цис*-*транс*-звеньев зависит от температуры полимеризации, приближаясь к равновесному, содержание же 1,2- и 3,4-звеньев существенно выше равновесного [1-5]. Отсюда следует, что взаимные переходы *цис*- и *транс*-кротильных радикалов протекают, по-видимому, очень быстро под влиянием мономера, так как имеются указания на то, что в модельных системах взаимные переходы *цис*-*транс*-кротильных радикалов затруднены [6]. Большое количество 1,2-звеньев указывает на то, что вхождение мономера в цепь связано с существенным переносом реакционного центра на

третий от конца цепи углеродный атом



Это в полной мере относится и к радиальной полимеризации изопрена. Одновременное наличие 1,2- и 3,4-звеньев указывает на большую неоднородность радикального полизопрена по относительному расположению 1,4- и 4,1-звеньев. Надежных данных по первичным структурам при катионной полимеризации диенов нет в связи с сильным наслоением вторичных реакций циклизации, приводящих к значительной потере ненасыщенности даже при малой конверсии мономера [3, 7–12].



Специфика этого явления определяется тем, что при катионной полимеризации диенов относительные реакционности диенов и соответствующих им олефинов (двойные связи полимерной цепи) сравнительно мало различаются по значениям r_1 и r_2 [9], а стерические факторы благоприятствуют протеканию реакции циклизации на всех стадиях роста полимерной цепи.

Анионная полимеризация

В настоящее время нет достоверных данных о структуре полимеров диенов, образующихся при свободно-анионной полимеризации. Однако при полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием RLi в гексаметилфосфортиамиде (ГМФТА) в условиях, когда степень диссоциации полибутадиениллития и полизопрениллития на свободные ионы составляет 20–30% [13], суммарное содержание 1,2- и 3,4-звеньев составляет ~90% и более, что совпадает с результатами, полученными при полимеризации тех же мономеров в обычных сольватирующих средах (в ТГФ и др.), в которых степень диссоциации на свободные ионы весьма мала. Константа диссоциации полибутадиениллития в ГМФТА составляет $5 \cdot 10^{-4}$ [13] против $3 \cdot 10^{-8}$ в ТГФ [14].

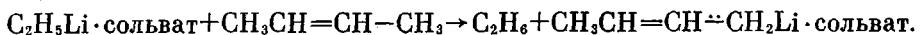
Следует отметить, что по данным работы [15] разделенные ионные пары в ГМФТА при полимеризации стирола оказываются даже более реакционными, чем свободные стирильные анионы. Структура полимеров диенов, получаемых при анионной полимеризации в сольватирующих средах, освещена в ряде работ [16–24]. Сольватация RM (M равно Li , Ca и др.) электронодонорными соединениями, вызывающая поляризацию связи $\text{C}-\text{M}$, приводит к резкому увеличению содержания 1,2- и 3,4-звеньев, причем в случае изопрена остающиеся в цепи 1,4-звенья имеют только транс-конфигурацию.

В работах [29, 30] методом ЯМР-спектроскопии в пердейтеротетрагидрофуране было изучено распределение заряда в концевом звене полибутадиениллития и полизопрениллития. Установлено, что в отсутствие мономера заряд в «живых цепях» $\sim (\text{C}_4\text{D}_8)_n - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH} \cdots \text{CH}_2\text{Zi} \cdot$ сольват и $\sim (\text{C}_5\text{D}_8)_n \text{CH}_2 - \text{CH} \cdots \text{C} \cdots \text{CH}_2\text{Li} \cdot$ сольват в основном локализо-



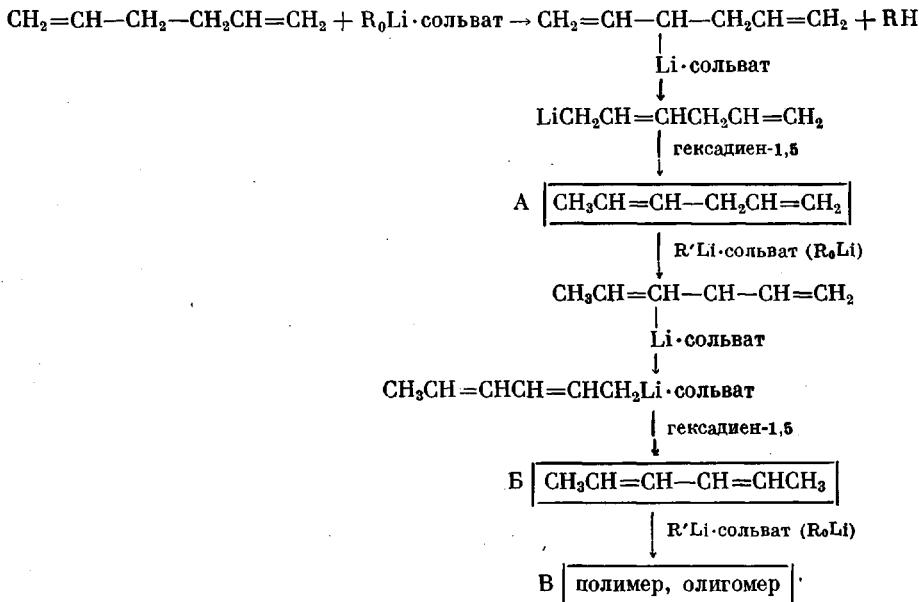
ван на концевом углеродном атоме. Отсюда следует, что образо-

вание 1,2- и 3,4-структур связано с переносом реакционного центра под влиянием мономера на 3-й углеродный атом концевого звена. В полизопрене, полученном в ГМФТА, содержатся почти равные количества 1,2- и 3,4-структур, что указывает на хаотическое расположение 1,4- и 4,1-звеньев. Отсутствие избирательности атаки активного центра на 1- и 4-й атомы углерода изопрена в данном случае, по-видимому, связано с очень высокой реакционностью центра в ГМФТА. Этим фактором, по-видимому, обусловлена также равная реакционность бутадиена (m_1) и стирола (m_2) при сополимеризации под влиянием RLi в ГМФТА [31], в то время как в ТГФ m_2 значительно реакционнее m_1 [38, 35]. В работе [32] было показано, что при реакции C_2H_5Li с β -бутиленом в среде ГМФТА быстро и количественно протекает реакция



При разложении последнего водой, спиртом или цикlopентадиеном в выделяющихся бутенах содержится только $\sim 3\%$ α -бутина. Таким образом, разложение активного центра под влиянием воды, спирта или при металлизации цикlopентадиена протекает в соответствии с распределением заряда в активном центре, что подчеркивает специфику реакции в присутствии мономера. Превращения гексадиена-1,5 под влиянием сольватов RLi с ГМФТА, изученные в работе [33], иллюстрирует перенос реакционного центра, сопровождающийся миграцией двойной связи (табл. 1).

Сольваты $RLi \cdot GMFTA$ и $RLi \cdot 2GMFTA$ довольно быстро приводят к изомеризации гексадиена-1,5 в сопряженный диен и продукты его полимеризации. Эта реакция может быть представлена цепной схемой



где $R'Li = C_6H_5Li$.

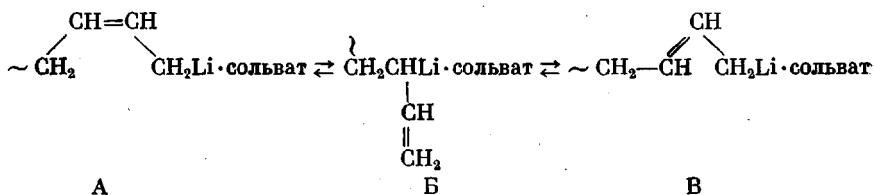
Отсутствие продукта А можно понять, учитывая, что он содержит очень легко металлируемую CH_2 -группу, находящуюся между двумя двойными связями. Образование продуктов изомеризации гексадиена-1,5 может быть объяснено только на основе реакций металлизации и миграции противоиона в цепи аллильного сопряжения. Эти реакции протекают быстрее в сильно сольватирующих средах и приводят в цепи полибутадиена к образованию систем сопряженных двойных связей [33]. В одной из последних работ Байутера и сотр. [36] было показано, что соотношение *цис*-*транс*-конформаций концевого звена в активном центре полибутадиениллития в ТГФ обратимо меняется с температурой. С пони-

Таблица 1

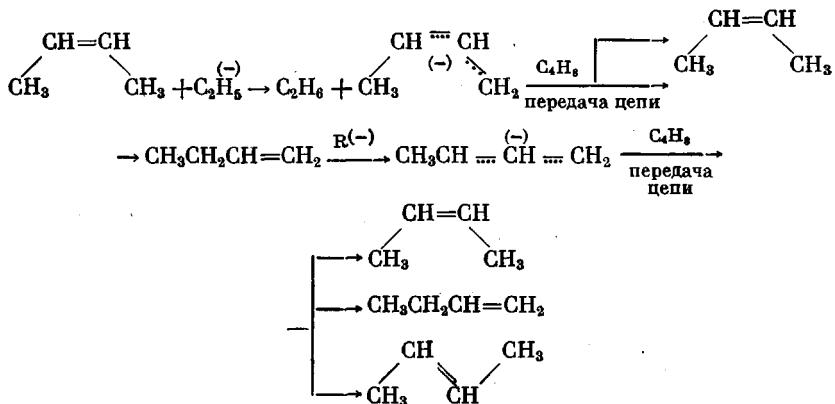
Превращение гексадиена-1,5 под влиянием сольватов $\text{RLi}\cdot\text{ГМФТА}$ при 25° [33]
(RLi – 5 мол. % к гексадиену; продолжительность реакции 2 часа)

Гексадиен-1,5 об. %	ГМФТА	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, моля ГМФТА	Найдено в продуктах реакции, % от введенного гексадиена-1,5			
			$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$	олигомеры и полимеры
93,4	6,6	1:1	70,0	0	25	5
88,8	11,2	1:2	17,2	0	5,8	77
61,2	38,8	1:5	14,4	0	3,6	82

жением температуры увеличивается доля *транс*-конфигураций. Поскольку прямые *цис-транс*-переходы маловероятны, следует, по-видимому, допустить, что они совершаются в результате аллильной миграции заряда и противоионов (хотя доля продукта Б весьма мала). Невозможность прямых *цис-транс*-переходов



в свободных анионах отмечалась ранее [37]. В согласии с этим находятся результаты работы [32], в которой показано, что изомеризация *цис*-бутен \rightleftharpoons *транс*-бутен под влиянием RLi в ГМФТА (в условиях развития свободно-анионных процессов) протекает через стадию α -бутена



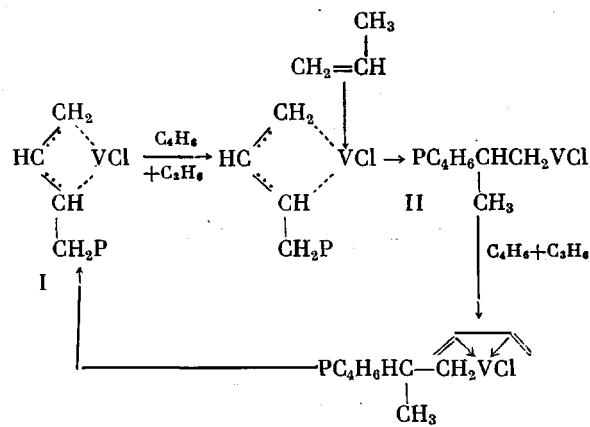
В конечных продуктах реакции, независимо от природы исходного бутена (*цис*-, *транс*- или α -бутен) образуется равновесная для данной температуры смесь бутенов (при комнатной температуре содержание α -бутена ~3%, *цис*-бутена – 27%, *транс*- β -бутена – 70%). Образование α -бутена из *цис*- или *транс*-котильных анионов возможно только в результате перехода реакционного центра с первого углеродного атома на третий.

Координационная полимеризация

В координационных системах, в отличие от систем радикального или ионного типа, акту роста цепи предшествует стадия координации мономера с металлом, входящим в состав активного центра. Последний представляет собой металлоорганическое соединение, в котором последователь-

но осуществляются акты роста цепи по связи С—М. Микроструктура цепи в этих случаях, по-видимому, определяется спецификой строения активного центра, включающего концевое звено полимерной цепи. Наиболее типичными представителями этих систем являются металлоорганические соединения переходных металлов. К ним относятся также металлоорганические соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Из указанных систем особое значение приобрели органические производные переходных металлов и лития, которые в наибольшей мере обеспечивают получение стереорегулярных *цис*- и *транс*-полимеров диенов в углеводородных средах. Системы на основе переходных металлов в ряде случаев высоко стереоизбирательны для формирования синдиотактических и атактических 1,2- и 3,4-структур при полимеризации диенов. К последним примыкают также металлоорганические соединения натрия, калия и других металлов, характеризующиеся в углеводородных средах достаточно высокой полярностью связей С—М, однако стереоизбирательность этих соединений несколько ниже. Пониженная способность последних к сольватации не позволяет пока рассматривать их как координационные системы, хотя и в данном случае не исключено, что предварительная координация мономера с металлом может играть существенную роль в кинетике процесса и в стереорегулировании.

Имеются основания полагать, что диен в стадии координации выступает как бидентатный лиганд, координирующийся с металлом обеими двойными связями, и что при наличии одного координационного места моноолефены играют роль более «основных» мономеров, чем диены. Механизм, предложенный Фурукава для объяснения чередующейся сополимеризации бутадиена с олефинами на ванадиевых системах [39], исходит, в сущности, из этого положения



В активном центре I более «основным» мономером является пропилен, а в активном центре II – диен, поскольку он может участвовать как бидентатный лиганд. Исходя из предложенной схемы, можно полагать, что чем больше различия в «основности» мономеров в стадиях I и II, тем лучше будет соблюдаться закон чередования.

Хорошо известно, что сольватирующие соединения типа $RXCH_2CH_2XR$, где X – атомы кислорода, азота или серы, по эффекту действия на микроструктуру цепи и кинетику процесса при координационной полимеризации диенов во много раз превосходят действия RXR , взятых в соответствующих количествах [34]. Этот хелатный эффект проявляется и в тех случаях, когда место гетероатома занимает двойная связь. Сопоставление кинетики превращения гексадиена-1,5 и бутенов (бидентатного и монодентатного лигандов) под влиянием различных координационных систем хорошо иллюстрирует роль координации в кинетике процесса (табл. 2).

Таблица 2

Превращения гексадиена-1,5 и бутенов под влиянием координационных систем при 25°

Каталитическая система	Ненасыщенные соединения [Кат], мол. %	Продолжительность реакции, мин.	Состав продуктов, мол. %				Литература	
			гексадиен-1,5	гексадиен-1,4	гексадиен-2,4	димер + полимер		
$\text{Co}(\text{нафтенат})_2-\text{R}_2\text{AlCl}$ (1:100)	Гексадиен-1,5	0,3	15	58	16,2	0,8	25,0	[40]
		0,3	15	11,2	23,3	6,27	59,8	[40]
		0,3	15	36,6	31,8	15,1	20,5	[40]
		1,0	60	26,5	12,5	1,0	59	[41]
		1,0	15	22,3	4,7	0,6	72,4	[28]
		1,0	360	54,6	10	0,4	35	[28]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2-\text{TiCl}_4$ (1:1)		1,0	2400	31	18	2,8	52	[28]
		α -Бутен, 99,6%	5760	99,6	18,4	транс- C_4H_8 31,6		[42]
		То же	11520	15,0	25,0	60,0		[42]
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$ -толуол	$\text{Цис-}\beta\text{-бутен,}$ 99,2%	2	4320	0	99,2	0		[42]
		То же	1440	2	89,3	8,7		[42]
			4320	2	42,0	56,0		[42]

Превращения гексадиена-1,5 протекают с значительно большей скоростью, чемmonoолефинов, что, по-видимому, связано с его избирательной координацией на переходном металле.

В ряде работ отмечается, что малые количества сопряженных диенов ингибируют олигомеризацию (димеризацию) и полимеризацию олефинов под влиянием координационных систем. Этот эффект можно было бы объяснить более высокой реакционностью диенов и образованием из них более стабильных активных центров π -аллильного типа. Однако малое ингибирующее действие бутадиена на превращения гексадиена-1,5 под влиянием координационных систем с участием никеля и кобальта [33, 28] указывает на то, что существенную роль в этих процессах играет способность к координации: гексадиен-1,5, как бидентатный лиганд, конкурентоспособен с сопряженным диеном. Приведенные данные дают основание полагать, что при координационной полимеризации диен участвует как бидентатный лиганд, по-видимому, в цисоидной конформации. Следует отметить, что высказанные соображения могут служить только косвенными доводами в пользу бидентатной координации диенов. Преимущественная координация олефинов (в смесях с сопряженными диенами) на металлах, имеющих одну вакансию, требует прямого экспериментального подтверждения.

При радикальном или ионном механизме роста цепи наблюдается определенная корреляция между реакционностью мономера и стабильностью образующихся активных центров: наиболее реакционному мономеру всегда соответствует наиболее стабильный активный центр. При координационной полимеризации во многих случаях решающее значение имеет способность к координации, а не энергетическое (конечное) состояние системы. Так, при сополимеризации под влиянием различных систем с участием никеля, титана и кобальта, пиридилен значительно менее реакционен, чем бутадиен [51, 88], хотя образующийся из него π -пентенильный активный центр значительно стабильнее π -кротильного.

Природа активных центров при стереоспецифической полимеризации

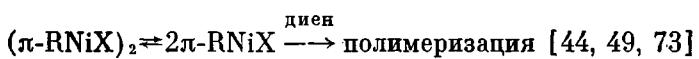
Металлоорганические соединения переходных металлов

Исследователям, работающим в области стереоспецифической полимеризации, уже давно стало ясно, что в циглеровском катализе главную роль играют переходные металлы. Однако сложность состава систем не позволила найти прямые экспериментальные подходы к изучению природы активных центров и механизма их действия. Новые возможности в этом отношении возникли при использовании индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов, которые в ряде случаев сами по себе моделируют структуру активных центров растущих цепей.

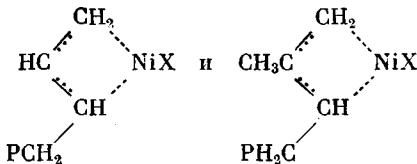
Металлоорганические соединения никеля. Стереоспецифичность действия в зависимости от природы комплекса. Изучение π -аллильных комплексов никеля общей формулы π -RNiX, где

$X=I, Br, Cl, O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$, показало, что в углеводородных растворах они

вызывают стереоспецифическую полимеризацию бутадиена и изопрена с образованием кристаллических *транс*-полимеров [25, 43–45, 49]. Наиболее активным из них является π -RNiI, хотя и в данном случае полимеризация протекает довольно медленно при 50–70°. Порядок скорости процесса по катализатору равен 0,5, что указывает на участие в полимеризации только небольшого количества мономерных форм π -RNiX, находящихся в равновесии с основными димерными формами:

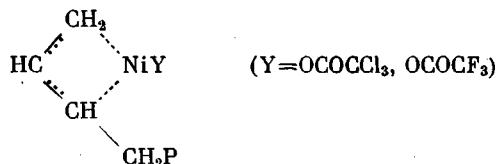


Активные центры, ведущие полимеризацию, представляют собой *син- π -квотильные* и π -изопренильные комплексы никеля



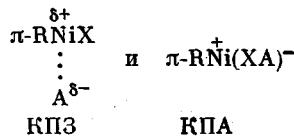
Суммарная энергия активации процесса полимеризации бутадиена 15 [44], изопрена – 18 ккал/моль [49].

При замене галоида (X) более электроотрицательными группами существенно снижается энергия активации, и система становится *цис*-стереорегулирующей при полимеризации бутадиена. Активные центры, ведущие процесс полимеризации, в этом случае представляют собой *анти- π -квотильные* комплексы



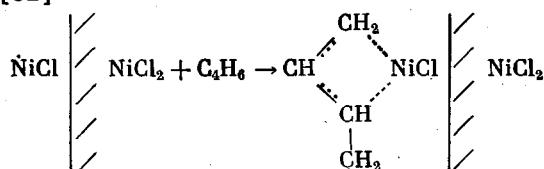
Суммарная энергия активации полимеризации бутадиена системой $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiOCOCl}_3$ снижается до 11 ккал/моль [46]. Первый порядок по катализатору указывает на то, что активный центр находится в основном в мономерном состоянии. Наиболее эффективными для *цис*-полимеризации бутадиена оказались комплексы π -RNiX с различными электроноакцепторными соединениями [26, 43, 47, 48]. В зависимости от природы акцептора π -RNiX образует комплексы двух типов – комплексы с пере-

носом заряда (КПЗ) и комплексы с переносом аниона (КПА) [26, 50]

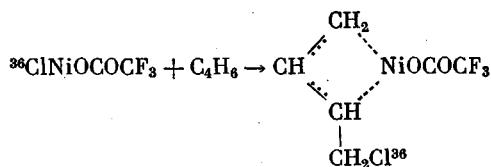


КПЗ образуются с участием различных карбонилсодержащих соединений, имеющих электроотрицательные атомы или группы (галохиноны, гексахлорацетон, трихлоруксусная кислота и ее хлорангидрид, хлораль и др.). КПА образуются с участием различных солей, играющих роль кислот Льюиса (TiX_4 , SnX_4 , AlX_3 , $\text{M}(\text{OCOCl})_2$, CoCl_2 , NiCl_2 и т. д.). Исследования этих систем показали, что в ходе комплексообразования разрушается до 90% никельорганического соединения и что в полимеризации участвует только $\sim 10\%$ исходного $\pi\text{-RNiX}$ [27, 48, 80, 84]. Применение комплексов позволяет снизить суммарную энергию активации полимеризации до 7–8 ккал/моль [27, 84].

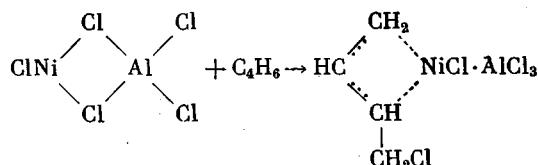
Проведенные исследования показали, что к образованию π -аллильных активных центров ведут разные пути. Так, из субгалогенидов металлов (Ni , Co , Nb , Ti^{3+}) π -аллильные активные центры образуются через стадию π -аллильного ион-радикала, как это показано на примере субгалогенидов никеля [52]



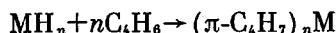
Кристаллы хлористого никеля в данной системе играют роль электроноакцептора. Смешанные соли никеля (например, $\text{CF}_3\text{COONiCl}$) сами по себе являются *цис*-регулирующими катализаторами. Активный центр, как было показано при использовании соли, содержащей меченный Cl^{36} [53], возникает в результате внедрения диена по связи $\text{Ni}-\text{Cl}$



Подобным же образом действуют, по-видимому, растворимые в углеводородах комплексы NiCl_2 , CoCl_2 и других металлов с кислотами Льюиса [54]



Наконец, гидриды переходных металлов (NiH_2 , CrH_3 , CoH_2 и др.), как было показано [55], присоединяя диен, переходят в углеводородный раствор с образованием поли- π -кротильных производных



В табл. 3 приводятся данные, характеризующие стереоспецифичность действия никелевых систем при полимеризации бутадиена.

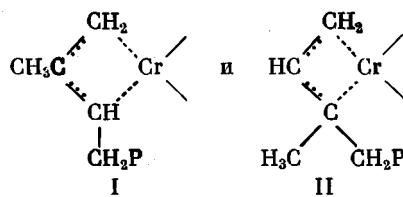
Хроморганические соединения. π -Аллильные соединения хрома ($\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ и $\pi\text{-R}_2\text{Cr}$) в углеводородных растворах вызывают полимеризацию

Таблица 3

Стереоспецифичность действия металлоорганических соединений никеля при полимеризации диенов

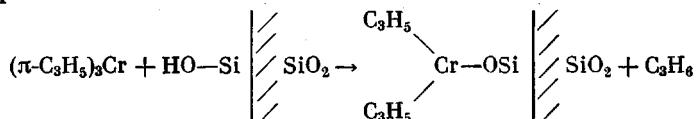
Металлоорганическое соединение никеля	Мономер	T, °C	Содержание звеньев в полимере, %				Литература
			цик-	транс-	1,2-	3,4-	
$\pi\text{-RNiI}$	Бутадиен	50–70	0	95	5	—	[44]
$\pi\text{-RNiI}$	Изопрен	25–70	0	95	0	5	[45, 49]
$\pi\text{-RNiOCOCCl}_3$	Бутадиен	40	95	4	1	—	[46]
$\pi\text{-RNiO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	«	50	93	5	2	—	[46]
$\pi\text{-RNiCl}$ – хлоранил	«	–15	96	3	1	—	[47]
$\pi\text{-RNiCl}$ – хлораль	«	–15	96	2	2	—	[47]
$\pi\text{-RNiCl-CoCl}_2$	«	–15	96,5	3	0,5	—	[43]
$\pi\text{-RNiI-I}_2$	«	–15	84	15	1	—	[47]
$\pi\text{-RNiI-SnI}_3$	«	–15	85	13	3	—	[47]
$\pi\text{-RNiO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	«	50	0	96	4	—	[46]
$\pi\text{-RNiCl}$ – акцептор	Изопрен	20–50	23–55	27–66	1	10–20	[56]

диенов с преимущественным образованием 1,2- и 3,4-звеньев [57–59]. В процессе участвуют все связи Cr–C, но в связи с высокой скоростью реакции переноса цепи образуются низкомолекулярные полимеры [57] $\pi\text{-PCH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{Cr} < + \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{PCH=CH-CH=CH}_2 + \pi\text{-C}_4\text{H}_6\text{Cr} <$. В получающемся полизопрене содержатся почти одинаковые количества 1,2- и 3,4-звеньев, что указывает на участие в полимеризации двух типов активных центров



Активный центр I формирует 3,4- и 4,1-звенья, а активный центр II – 1,2- и 1,4-звенья.

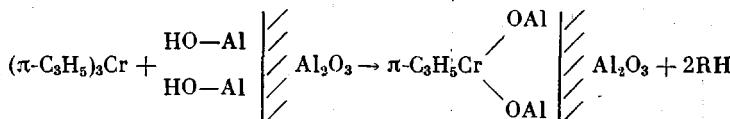
При взаимодействии раствора $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ с активированным прогревом в вакууме при 350–400° алюмосиликатом, количественно протекает реакция по уравнению



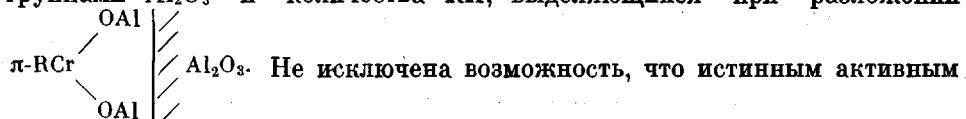
В отличие от $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$, образующееся новое металлоорганическое соединение хрома на поверхности алюмосиликата весьма стабильно в течение длительного времени при 50–70° и вызывает стереоспецифическую транс-полимеризацию бутадиена и изопрена с образованием кристаллических полимеров [59]. Полимеризация протекает по механизму живых цепей с формированием двух полимерных молекул на каждом атоме хрома [59]. Указанная система столь же стереоспецифична и при полимеризации других диенов.

Следует отметить, что известный ранее хромокислый катализатор (окислы хрома на алюмосиликате), приводящий к транс-полимерам бута-

диена и изопрена [60], также действует по механизму живых цепей [61]. В нем, по-видимому, возникают такие же активные центры, как на рассмотренных выше π -аллильных производных хрома. В пользу этого указывает не только идентичность стереоспецифичности действия и закономерностей полимеризации, но и одинаковые значения r_1 и r_2 при сополимеризации бутадиена (m_1) и изопрена (m_2) на активных центрах $\pi\text{-R}_2\text{CrOSi} \parallel$ — алюмосиликат и на системе CrO_3 — алюмосиликат [59]. Взаимодействие $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ с активированной окисью алюминия протекает с выделением 2RH , и у атома хрома сохраняется одна алкенильная группа

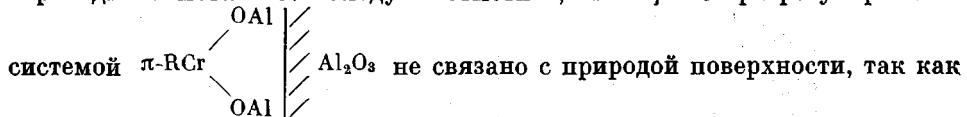


Образующийся активный центр стереоспецифичен для формирования *цис*-звеньев при полимеризации бутадиена и изопрена [59]. Однако в процессе полимеризации принимает участие лишь небольшое количество высокоэффективных активных центров, вызывающих образование очень высокомолекулярных полимеров при малой конверсии мономера, что указывает на высокую скорость роста цепи. Приведенная выше схема активного центра вытекает только из данных по изучению баланса аллильных групп, выделяющихся в виде RH в ходе реакции $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ с гидроксильными группами Al_2O_3 и количества RH , выделяющихся при разложении



центром для формирования *цис*-звеньев является какая-то другая форма металлоорганического соединения хрома. Это соединение, по-видимому, довольно лабильно, так как катализатор быстро теряет свою активность.

Таким образом, на примере соединений хрома показано, что на одном и том же металле, в зависимости от природы окружающих его лигандов, могут быть реализованы все возможные микроструктуры с высокой избирательностью действия. Это явление характерно для многих других переходных металлов. Следует отметить, что *цис*-стереорегулирование



аналогичный стереорегулирующий эффект был установлен и при полимеризации под влиянием $\pi\text{-R}_2\text{CrOCOCCl}_3$ [57]. Суммарная энергия активации полимеризации бутадиена под влиянием $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ составляет 19 ккал/моль [57], изопрена под влиянием $\pi\text{-R}_2\text{CrOSi} \parallel \text{SiO}_2$ — 10 ккал/моль [59].

В табл. 4 приведены данные, характеризующие стереоспецифичность действия металлоорганических соединений хрома.

Металлоорганические соединения Ti^{4+} . Металлоорганические соединения Ti^{4+} являются катализаторами полимеризации диенов в углеводородных растворах. Приведенные в табл. 5 данные иллюстрируют связь между стереоспецифичностью действия систем и природой лигандов, связанных с активными центрами.

На примерах тетрабензилтитана и трибензилтитаниода показано, что в указанных системах в ходе полимеризации титан остается в четырехвалентном состоянии и что в полимеризации участвует только одна связь $\text{Ti}-\text{C}$. Остальные бензильные группы остаются связанными с металлом до конца полимеризации [62]. Активными центрами, ведущими процесс полимеризации, как полагают, в первом случае является соединение $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}$ — полимерная цепь, а во втором — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Ti}(\text{I})$ — поли-

Таблица 4

Стереоспецифичность действия металлоорганических соединений хрома
(R=аллил, кротил, пентенил)

Соединение хрома	Мономер	T, °C	Звенья в полимере, %				Литера- тура
			цис-	транс-	1,2-	3,4-	
$\pi\text{-R}_3\text{Cr}$	Бутадиен	50	18	19	63	—	[57, 59]
$\pi\text{-R}_2\text{Cr}$		50	0	25	75	—	[58]
$\pi\text{-R}_2\text{Cr}-\text{OSi}[\text{алюмо-силикат}]$		30–70	0	95	5	—	[59]
		30	95	0	5	—	[59]
$\pi\text{-R}_2\text{CrOCOCOCCl}_3$		50	86	9	5	—	[57]
$\pi\text{-R}_3\text{Cr}$	Изопрен	30	17	18	29	36	[57, 59]
$\pi\text{-R}_2\text{Cr}$		50	0	0	48	52	[58]
$\pi\text{-R}_2\text{CrOSi}[\text{алюмо-силикат}]$		30–70	0	96	0	4	[59]
		30	95	0	0	5	[59]

Таблица 5

Стереоспецифичность действия органических производных титана при 50° [62]

Металлоорганические соединения	Мономер	Звенья в полимере, %			
		цис-	транс-	1,2-	3,4
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	Бутадиен	20	20	60	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiCl}$		35	19	46	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiBr}$		66	13	21	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}^*$		97	0,5	2,5	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	Изопрен	0	75	7	18
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiCl}$		19	36	6	39
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiBr}$		69	0	4	27
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$		87	0	0	13

* При 25°.

мерная цепь. Последняя, цис-стереорегулирующая система, значительно активнее в полимеризации бутадиена, чем первая, формирующая преимущественно 1,2-звенья. Суммарная энергия активации полимеризации бутадиена под влиянием трибензилтитаниода составляет 8 ± 1 ккал/моль [62]. Стереоспецифичность действия тетратриметилсилилметилтитана аналогична тетрабензилтитану.

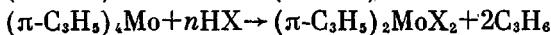
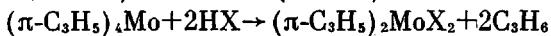
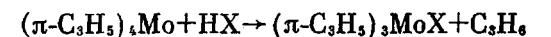
Металлоорганические производные молибдена и вольфрама. Тетра- π -аллил(кротил)молибден, тетра- π -аллилвольфрам сами по себе не вызывают полимеризацию диенов при обычных температурах. Указанные соединения становятся высокостереоспецифичными катализаторами для формирования 1,2-звеньев после замещения одной аллильной группы электроотрицательными лигандами. Последнее достигалось при взаимодействии $\pi\text{-R}_4\text{Mo}$ и $\pi\text{-R}_4\text{W}$ с кислотами в углеводородных растворах. Реак-

Таблица 6

Металлоорганические соединения молибдена и вольфрама и стереоспецифичность их действия при полимеризации в толуоле при 20–50°

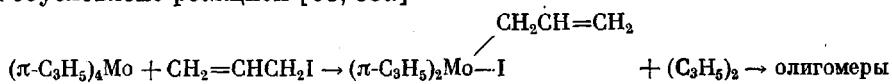
Система, №	Состав системы	Ожидаемая структура активного центра	Содержание звеньев, %			[η]20°, в то-луоле, дL/g	Лите-ратура
			цис-	транс-	1,2-		
1	(π-C ₃ H ₅) ₄ Mo+HCl	(C ₃ H ₅) ₃ MoCl	11	2	87	3,1	[63]
2	(π-C ₃ H ₅) ₄ Mo+CCl ₃ COOH	(C ₃ H ₅) ₃ MoOCOCOCl ₃	0	2	98	3,0	
3	(π-C ₃ H ₅) ₄ Mo+I ₂	(C ₃ H ₅) ₃ MoI CH ₂ —CH—CH ₂	0	2	98	1,8	[63]
4	(π-C ₃ H ₅) ₄ Mo+CH ₂ =CHCH ₂ I	(C ₃ H ₅) ₂ Mo I	0	0,5	99,5	—	[63]
5	(π-C ₃ H ₅) ₄ W+HCl	(C ₃ H ₅) ₃ WCl	0	8	92	—	[64]
6	(π-C ₃ H ₅) ₄ W+CCl ₃ COOH	—	0	13,5	86,5	5	[64]
7	(π-C ₃ H ₅) ₄ W+C ₃ H ₅ Cl	—	0	5	95	5	[64]
8	(π-C ₃ H ₅) ₄ W+C ₃ H ₅ I	—	0	5	95	—	[64]

ция сопровождается выделением соответствующего количества пропилена

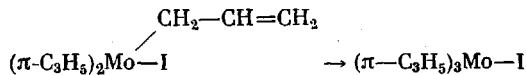


Две аллильные группы остаются связанными с атомом молибдена даже при значительном избытке кислоты. В табл. 6 приводятся данные по составу систем и стереоспецифичности их действия.

Все приведенные системы высоконизбирательны для формирования 1,2-звеньев. Очень высокая молекулярная масса полимера, образующегося в начальных стадиях полимеризации, указывает на малое количество действующих активных центров и сравнительно высокую продолжительность их жизни. Особый интерес представляет система 4, приводящая к образованию кристаллического 1,2-полибутадиена с преимущественным синдиотактическим расположением звеньев [63]. Суммарная энергия активации процесса 12±1 ккал/моль. Исследование этой системы показало, что образование активного для полимеризации катализитического комплекса обусловлено реакцией [63, 63а]



В ходе реакции образуется металлоорганическое производное молибдена, содержащее две π-аллильных группы и одну аллильную группу, связанную с молибденом σ-связью. Если реакция ведется в присутствии битадиена, то полимеризация протекает по этой σ-связи. σ-π-Переход,



согласно [63], представляет собой обрыв цепи.

Указанная система в условиях постепенного ввода аллилгалогенида позволяет использовать все исходное соединение молибдена для инициирования полимеризации. Следует, однако, отметить, что некоторые систе-

мы циглеровского типа, содержащие соединения молибдена и вольфрама, оказываются *цис*-стереорегулирующими при полимеризации бутадиена [65]. Природа *цис*-стереорегулирующих металлоорганических центров Mo и W пока остается неизученной.

Поли- π -аллильные производные переходных металлов. В поли- π -аллильных комплексах общей формулы $\pi\text{-R}_n\text{M}$ переходный металл находится в наиболее восстановленном состоянии. Выше отмечалось, что $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ и $\pi\text{-R}_2\text{Cr}$ приводят к преимущественному образованию 1,2- и 3,4-звеньев. Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве катализаторов $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Ti}$ [57] и $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{Ti}$ [66]. В случае $\pi\text{-R}_3\text{Nb}$ получается полибутадиен, содержащий только 1,2-звенья [67]. Исключением является $\pi\text{-R}_3\text{Rh}$, стереоспецифичный для формирования *транс*-звеньев [67]. $\pi\text{-R}_3\text{Co}$, $\pi\text{-R}_2\text{Ni}$ и $\pi\text{-R}_3\text{Fe}$ приводят только к образованию олигомерных продуктов [67, 88]. «Окисление» полиаллильных соединений путем частичного замещения аллильных групп на электротригательные группы (Cl , OCOCCl_3) приводит к обращению стереоспецифиности действия и образованию *цис*-звеньев [57, 67].

Заканчивая раздел, посвященный итогам экспериментальных исследований по изучению стереоспецифики действия металлоорганических соединений переходных металлов, следует отметить, что природа R_0 в металлоорганическом соединении не имеет отношения к стереоспецифике действия. Наиболее подробно это было показано на примере соединений никеля, в которых в качестве R_0 помимо аллильных были изучены кротильные, пентениильные и циклогексенильные группировки, и на примере хроморганических соединений (R_0 =аллил, кротил, пентениил). Природа R_0 оказывает очень большое влияние на стабильность металлоорганического соединения, которая во всех случаях сильно возрастает при переходе от π -аллильных и π -кротильных производных к π -циклогексенильным и особенно к π -пентениильным. Поли- π -пентениильные соединения переходных металлов в подавляющем большинстве случаев достаточно стабильны в углеводородных растворах при обычных температурах [66, 68, 69]. Естественно, что природа R_0 оказывает существенное влияние на стадию инициирования при полимеризации, так как чем стабильнее связь $\text{R}_0\text{-M}$, тем медленнее протекает первый акт присоединения мономера.

Литийорганические соединения в углеводородных растворах

Из металлоорганических соединений первой и второй групп периодической системы элементов наибольшей стереоспецифичностью действия при полимеризации диенов характеризуются литийорганические соединения.

Хорошо известно, что полибутадиениллитий и полизопрениллитий в углеводородных растворах находятся в виде ассоциатов $(\text{PLi})_n$, где $n=4$ [20, 75, 76]. Скорость полимеризации при обычно применяемых концентрациях R_0Li пропорциональна $(\text{PLi})^{0.25}$ [75, 76], что указывало на участие в полимеризации в основном мономерных форм литийорганического соединения, находящегося в равновесии с основной формой ассоциата [75, 76]. Как видно из табл. 7, по мере уменьшения концентрации R_0Li увеличивается содержание *цис*-звеньев и падает содержание 1,2(3,4)- и *транс*-звеньев. При предельно малых концентрациях R_0Li , когда сильно уменьшается доля ассоциатов, система становится высокостереоспецифичной для получения *цис*-полимеров бутадиена и изопрена. Уменьшение содержания 1,2(3,4)-звеньев совпадает с уменьшением содержания *транс*-звеньев. Зависимость микроструктуры полимеров от концентрации R_0Li для других сопряженных диенов пока не изучена.

Как отмечалось выше, исследование кинетики полимеризации указывает на незначительную роль ассоциатов в актах роста цепи. В рабо-

Таблица 7

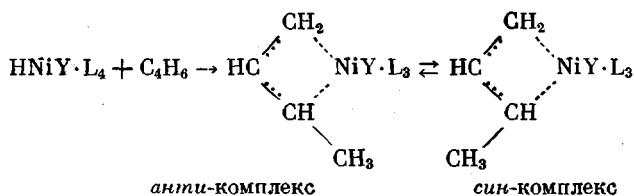
**Микроструктура полимеров, полученных под влиянием
литийорганических соединений**

Мономер	Растворитель	R_0Li , моль/л	$T, ^\circ C$	Содержание звеньев в полимере, %				Литера- тура
				цис-	транс-	1,2-	3,4-	
Бутадиен	n -Гептан	0,073	20	30	46	24	—	[70]
		0,0124		44	46	10	—	
		0,0003		47	45	8	—	
		0,000054		70	28	2	—	
Изопрен	n -Гептан	0,00001	20	86	10	4	—	[71]
		0,061		74	18	0	8	
		0,001		78	17	0	5	
		0,0001		84	11	0	5	
		0,00008		97	0	0	3	

те [77] была исследована микроструктура полизопрена и полибутадиена, полученных на кристаллическом этиллитии при подаче мономера из газовой фазы и глубине полимеризации, соответствующей поглощению только ~ 2 молей мономера на моль C_2H_5Li . Средняя молекулярная масса полимера 540–570. Полимеризация в этих условиях протекает чрезвычайно медленно. Полученный полизопрен содержал 22% цис-, 25% транс- и 51% 3,4-звеньев; полибутадиен – 11% цис-, 36% транс- и 53% 1,2-звеньев. В связи с малой скоростью роста цепи данная система характеризуется высокой продолжительностью «жизни» концевого звена и, так же как в ассоциатах, по-видимому, более высокой степенью поляризации связи $C-Li$. Стереоспецифичность действия таких систем близка к стереоспецифичности действия типичных анионных систем (LiR в сольватирующих средах).

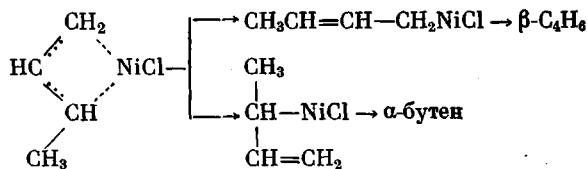
**О механизме стереорегулирования
при полимеризации диенов**

Выше были приведены доводы в пользу того, что в стадии координации диен участвует как бидентатный лиганд, координируясь с металлом в цисоидной конформации. Это наиболее вероятно для мономерной формы металлоорганического соединения, характеризующейся наибольшим числом вакансий для координации. Изучая реакцию присоединения $HNiY \cdot L_4$ (L – фосфит, Y – сульфонатный анион) к диенам, Толман [78] установил, что первичное присоединение бутадиена приводит к анти-комплексу, который далее изомеризуется в син-комплекс.

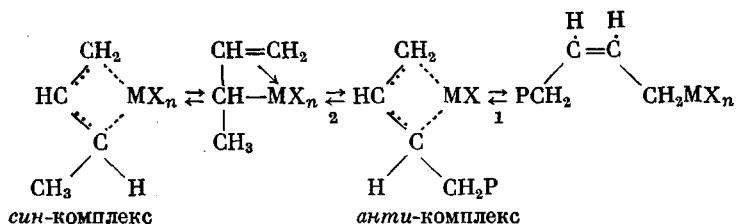


Содержание син-комплекса достигало 95%, из чего следует, что равновесие в данной системе сильно сдвинуто в сторону транс-конформаций звена. В продуктах реакции гидрогенолиза α -кротилникельхлорида было найдено около 95% транс- β -бутина при отсутствии цис-бутина [79]. Это указывает на то, что в α -кротилникельхлориде равновесие, по-видимому,

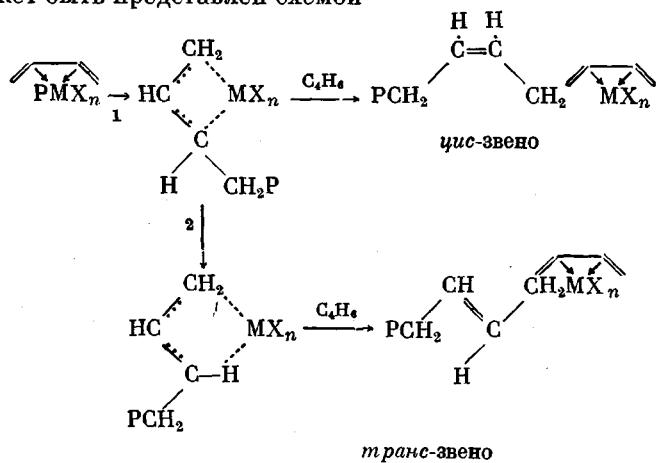
находится вблизи 100% син-комплекса. Важно отметить, что при кислотном разложении указанного соединения выделяется ~93% α -бутина и ~5% транс- β -бутина [43]. Отсюда следует, что в зависимости от природы реагента реакция преимущественно протекает по двум возможным направлениям



Реакция анти-син-изомеризации в π -аллильных комплексах, по-видимому, может протекать только через стадию $\pi-\sigma$ -переходов в направлении 2

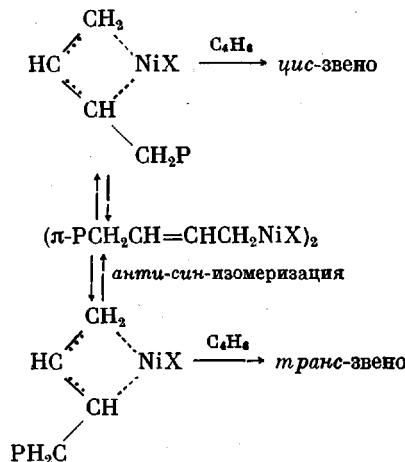


π -Аллильная координация концевого звена в активном центре является только фактором стабилизации активного центра и не имеет непосредственного отношения к стереорегулированию. Анти-син-переходы идентичны по своему смыслу *цис-транс*-переходам в σ -металлоорганических соединениях. Для некоторых переходных металлов σ -связь C–M, со-пряженная с двойной связью, может оказаться более предпочтительным состоянием, чем π -аллильная. В частности, это относится к системам, формирующим 1,2- и 3,4-звенья. Образование высокомолекулярных полимеров олефинов в циглеровских системах и на хроморганическом катализаторе прямо указывает на высокую стабильность в определенных условиях даже σ -металлоорганических соединений типа $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{M}$. Применительно к катализитическим системам, в которых явление ассоциации не играет решающей роли и скорость полимеризации пропорциональна концентрации катализатора в первой степени, механизм формирования звеньев может быть представлен схемой

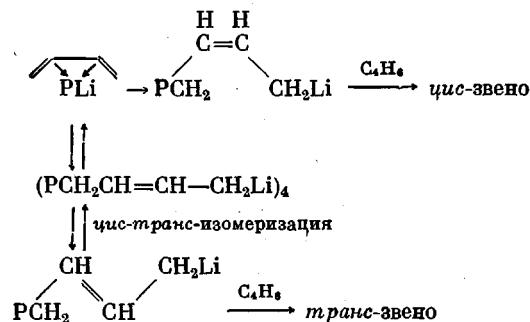


Содержание *цис*- и *транс*-звеньев в цепи определяется соотношением скоростей роста цепи (реакция 1) и анти-син(*цис-транс*)-изомеризации активного центра (реакция 2). В системах, характеризующихся дробны-

ми порядками по катализатору, определяющую роль начинают играть долгоживущие ассоциаты, не участвующие в полимеризации [89]. В частности, π -аллилнильгалогениды в углеводородных растворах димерны, а скорость полимеризации, как установлено [44], пропорциональна $[Ni]_0^{2.5}$

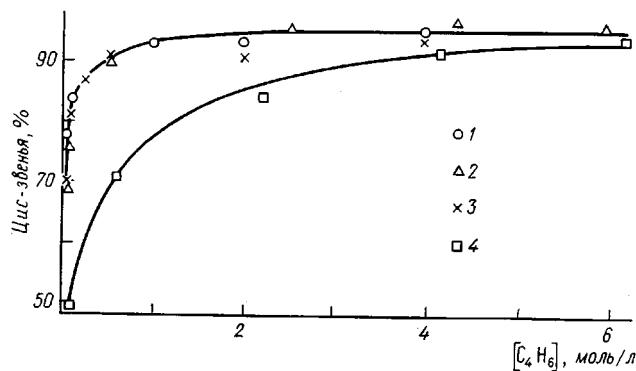


В этом случае реакция анти-син-(*цис*-*транс*)-изомеризации в основном протекает в ассоциатах центров, в которых соотношение изомерных форм может достигать равновесия. Аналогичная схема для полимеризации под влиянием литийорганических соединений имеет вид



Высказанные соображения находятся в соответствии с тем, что при предельно малых концентрациях PLi в растворе, когда доля ассоциатов невелика, формируются только *цис*-звенья. Поскольку степень диссоциации на мономерные формы в обычных условиях весьма мала, продолжительность жизни «активных» центров в форме ассоциатов относительно велика, что определяет их решающую роль в стереорегулировании.

Если соотношение скоростей роста и изомеризации определяет соотношение *цис*-*транс*-звеньев, то в системах, в которых наблюдается первый порядок скорости полимеризации по мономеру, может наблюдаться зависимость структуры от концентрации мономера. Этот вопрос был изучен на примере двух систем циглеровского типа, применяемых для получения *цис*-полибутадиена ($TiI_2Cl_2 + R_3Al$ и $CoCl_2 + R_2AlCl$) и двух металлоорганических активных центров никеля ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCl}\cdot\text{Ni}(\text{OCOCCl}_3)_2$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3$) [81, 82]. Приведенные на рисунке данные показывают, что во всех случаях при низких концентрациях мономера (до 0,4 моль/л) наблюдается значительное увеличение доли *транс*-звеньев в цепи полимера. Характерной особенностью системы $R_2AlCl - CoCl_2$ является сильное увеличение содержания 1,2-звеньев в присутствии даже небольших количеств электронодонорных сольватирующих примесей [83].



Влияние концентрации мономера на микроструктуру полибутадиена:

1 — $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiCl} \rightarrow \text{Ni}(\text{OCOCF}_3)_2$; 2 — $\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{NiOCOCF}_3$; 3 — $\text{CoCl}_2 + \text{R}_2\text{AlCl}$; 4 — $\text{TiLiCl}_2 + \text{R}_3\text{Al}$ при 20° (1, 3, 4) и 40° (2), растворитель — толуол (1, 3, 4) и гептан (2)

Наблюдаемое в работе [82] увеличение содержания *транс*-звеньев специфично для влияния концентрации мономера. Таким образом, уменьшение скорости роста цепи ведет к увеличению доли *транс*-звеньев. Поскольку на одном и том же металле могут быть реализованы системы с различной стереоспецифичностью действия, можно ожидать, что обращение стереоспецифичности из *цикло*- в *транс*- должно, при прочих равных условиях, сопровождаться уменьшением скорости роста цепи. Это положение было подтверждено на примере металлоорганических производных хрома, никеля и титана, стереоспецифичных для *цикло*- и *транс*-формирования звеньев.

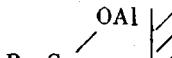
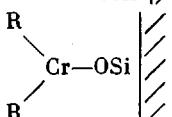
В табл. 8 сопоставлены скорости роста цепи в *цикло*- и *транс*-регулирующих системах v_a/v_b на одном и том же металле. Хотя расчет носит приближенный характер, можно считать установленным, что обращение стереоспецифичности действия системы из *цикло*- в *транс*- сопровождается значительным снижением скорости полимеризации, т. е. увеличением продолжительности «жизни» концевого звена активного центра.

Существенное влияние на структуру цепи оказывают электронодонорные добавки, координирующиеся с переходным металлом (эфиры, амины, сульфиды). Табл. 9 иллюстрирует это на ряде систем.

Во всех системах, содержащих титан и никель, электронодонорные соединения обращают *цикло*-структуры в *транс*-, и только при большом содержании доноров в случае титана наблюдается также тенденция к увеличению количества 1,2-звеньев. В «cobальтовой» системе происходит обращение *цикло*- в 1,2-звенья. Однако во всех рассматриваемых случаях электронодонорные сольватирующие агенты, экранирующие переходный металл, вызывают также замедление скорости полимеризации и увеличение продолжительности «жизни» концевого звена и вероятность *антисин(цикло-транс)-переходов*. При сополимеризации бутадиена с другими диенами (m_2 — изопрен, 2,3-диметилбутадиен, пиперилен) под влиянием титановой и никелевой *цикло*-регулирующих систем вхождения m_2 в цепь, как было установлено в [51], сопровождается переходом *цикло*-бутадиеновых звеньев в *транс*-звенья, а в случае « cobальтовой » системы — в 1,2-звенья [88, 90]. По характеру действия на микроструктуру бутадиеновых звеньев при сополимеризации мономеры m_2 аналогичны действию электронодонорных добавок при гомополимеризации бутадиена. Исходя из высказанных представлений о механизме стереорегулирования, смысл идентичности действия этих факторов состоит в том, что они уменьшают скорость роста цепи. При сополимеризации бутадиена (m_1) с другими

Таблица 8

Сопоставление скоростей роста цепи в *цикло-транс-*-стереорегулирующих системах [85]

Каталитическая система	Мономер	Содержание звеньев, %				v_a/v_b
		<i>цикло-</i>	<i>транс-</i>	<i>1,2-</i>	<i>3,4-</i>	
	Изопрен	95	0	0	5	1000
		0	95	0	5	
$\pi\text{-RNiCl-Ni(OCOCCl)}_2$ (2a) $(\pi\text{-RNiI})_2$ $[v = KC_{Ni}^{0,5}]^*$ (26)	Бутадиен	97	0	3	—	780
$(C_6H_5CH_2)_3TiI$ (3a) $[v = KC_{Ti}^{0,5}]^*$ $(C_6H_5CH_2)_4Ti$ (36)		95	2	3	—	740
		20	20	60	—	

* При расчете v_a/v_b условно принято, что содержание мономерных форм составляет 1% от введенного металлоорганического соединения.

Таблица 9

Влияние электронодонорных соединений на микроструктуру полимеров

Каталитическая система	Мономер	Электро- нодонор D	D/M, моля	Содержание звеньев, %				Литера- тура
				<i>цикло-</i>	<i>транс-</i>	<i>1,2-</i>	<i>3,4-</i>	
M – алюминий								
TiI ₄ +R ₃ Al *	Бутадиен	—	—	90	5	5	—	[86]
		(CH ₃) ₂ O	0,56	56	35	9	—	
		(C ₂ H ₅) ₂ S	0,73	84	8	8	—	
			1,47	70	23	7	—	
		(C ₂ H ₅) ₃ N	0,7	84	9	7	—	
			2,7	67	27	6	—	
CoCl ₂ +R ₂ AlCl *	Бутадиен	—	—	92	4	84	—	[83]
		(C ₂ H ₅) ₂ O	0,30	78	6	16	—	
		(C ₄ H ₉) ₂ S	0,50	73	7	20	—	
		(C ₂ H ₅) ₃ N	0,26	73	6	21	—	
M – никель								
C ₄ H ₇ NiCl-NiCl ₂	Бутадиен	—	—	96	3	1	—	[87]
		TГФ	10	88	10,5	1,5	—	
		(C ₄ H ₉) ₂ S	10	71	27,5	1,5	—	
M – титан								
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ TiI	Бутадиен	—	—	97	0,5	2,5	—	[62a]
		P(C ₆ H ₅) ₃	2:1	21	15	64	—	
		Пиридин	1:1	24	15	61	—	
		TГФ	10:1	27	14	59	—	
		(C ₂ H ₅) ₂ O	10:1	79	17	4	—	
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ TiI	Изопрен	—	1:1	87	0	0	13	[62a]
		P(C ₆ H ₅) ₃	—	6	11	7	76	
		TГФ	10:1	7	16	6	71	
		(C ₂ H ₅) ₂ O	10:1	16	37	2	45	

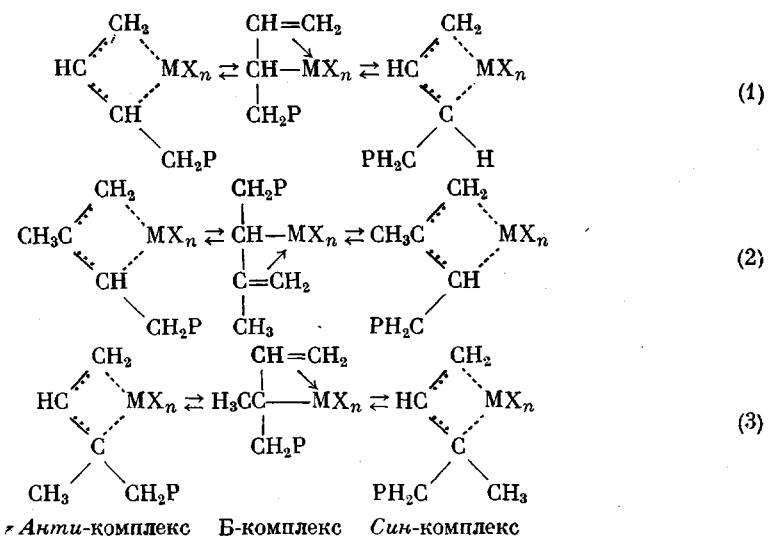
* TiI₄:R₃Al=1:7; Co:Al=1:150

диенами (m_2) увеличение продолжительности жизни бутадиенового кон-
 цевого звена обусловлено тем, что реакция
 $\text{PC}_4\text{H}_6\text{MX}_n \rightarrow \text{PC}_4\text{H}_6m_1\text{MX}_n$
 $\downarrow m_2$
 протекает быстрее, чем реакция $\text{PC}_4\text{H}_6\text{MX}_n \rightarrow \text{PC}_4\text{H}_6m_2\text{MX}_n$.

До сих пор рассматривались только факторы, влияющие на скорость роста цепи. Естественно, что скорость *анти-син*-изомеризации должна сильно зависеть от природы лигандов, мономеров, координирующих примесей и т. д. В настоящее время еще нет работ, посвященных изучению этих вопросов. В случае систем анионного типа естественно ожидать, что поляризация связи C—Li под влиянием сольватирующих агентов должна ускорить эти процессы, что отмечалось в первом разделе данной статьи.

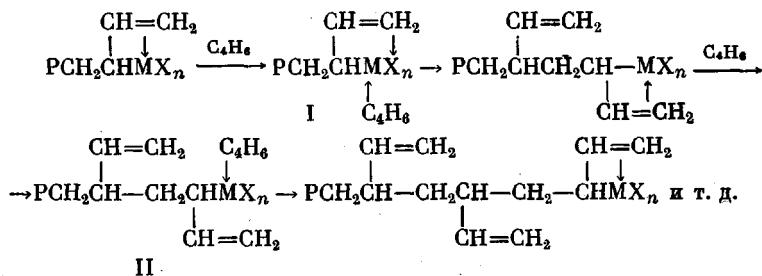
При полимеризации диенов на металлоорганических соединениях хрома, химически связанных с алюмосиликатом или силикагелем, последние могут играть роль компонентов катализатора, сильно ускоряющих *анти-син*-переходы. Возможно, что в этом состоит смысл *транс*-регулирующего действия этих систем. Не исключено, что подобное действие оказывают и электронодонорные компоненты, которые, как известно, сдвигают равновесие $\pi\text{-RMX}_n \rightleftharpoons \sigma\text{RMX}_n$ в сторону σ -форм [91].

О механизме формирования 1,2(3,4)-структур при координационной полимеризации. Выше отмечалось, что *анти-син*(*цис-транс*)-изомеризация, по-видимому, протекает только через σ -состояние Б, в котором σ -связь сопряжена с двойной связью



В уравнениях (1)–(3) σ -комплекс изображен в виде промежуточного состояния между π -аллильным комплексом и σ -комплексом, в котором двойная связь концевого звена находится в π -координации с переходным металлом. Подобная схема позволяет высказать соображения о возможном механизме образования кристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиена под влиянием металлоорганических соединений кобальта, мо-

либдена и других металлов



II

Комплексы I и II, образующиеся попеременно в ходе роста цепи, стерически различаются по положению π -координирующихся двойных связей полимерной цепи и мономера. В координационных системах, стереоспецифичных для образования 1,2(3,4)-звеньев, приходится допустить, что подобное σ -состояние металлоорганического активного центра выгоднее σ -состояния $\text{PCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MX}_n$. Как было показано на примере различных координационных систем с участием переходных металлов, в том числе систем, формирующих 1,2-звеня, при сополимеризации бутадиена (m_1) со стиролом (m_2) $r_1 \gg r_2$ независимо от характера стереоспецифичности действия [92, 93]. При сополимеризации же под влиянием металлоорганических соединений щелочных металлов существует прямая корреляция между количеством 1,2(3,4)-звеньев и значениями r_1 и r_2 [94]. Образование 1,2(3,4)-звеньев связано с поляризацией связи С—М и уменьшением роли координационного фактора в полимеризации. В этих системах стирол, как анионоактивный мономер, является более реакционным, чем диены ($r_2 \gg r_1$). Увеличение содержания 1,2(3,4)-звеньев в присутствии электронодонорных соединений при полимеризации под влиянием трибензилтитаниода и циглеровских систем с участием кобальта, по-видимому, также имеет мало общего с типичными анионными системами и может быть обусловлено тем, что присутствие в координационной сфере электронодонорного компонента делает более выгодным образование σ -связи типа Б. Константы сополимеризации бутадиена и стирола в этих системах не изучались.

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

Поступила в редакцию
14 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Белоносская, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 67.
- F. Condon, J. Polymer Sci., 11, 139, 1953.
- W. S. Richardson, J. Polymer Sci., 13, 229, 1954.
- R. Orr, H. Williams, Canad. J. Chem., 30, 1081, 1952.
- E. I. Hart, A. Meyer, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1980, 1949.
- Ch. Walling, W. Thaler, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3877, 1961.
- А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 26, 173, 1952.
- T. E. Ferington, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 31, 25, 1958.
- В. Я. Богомольный, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 159, 1069, 1964; Высокомолек. соед., B10, 370, 1968.
- Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966, стр. 300.
- Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева, Т. Н. Куреньгина, Н. С. Кирикова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 144, 592, 1962.
- Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, В. Ф. Оттен, К. Г. Голодова, Ж. общ. химии, 29, 1858, 1959.
- A. X. Багдасарьян, Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, International Symposium Makromolecular Chemistry, Budapest, v. 2, 1969; А. Х. Багдасарьян, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС, 1970.
- S. Bywater, D. Worsfold, Canad. J. Chem., 45, 1821, 1967.

15. B. Levresse, E. Franta, P. Rettig, Makromolek. Chem., 142, 111, 1971.
16. А. Х. Багдасарьян, С. И. Бейлин, Е. Л. Воллерштейн, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Высокомолек. соед., Б11, 243, 1969.
17. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловьев, М. В. Десятых, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 149, 1067, 1963; 158, 876, 1974; А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 159, 1066, 1964; Высокомолек. соед., 8, 681, 1966.
18. Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б11, 395, 1969.
19. Н. А. Смирнягина, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 192, 109, 1970.
20. S. Buwater, Advances Polymer Sci., 4, 66, 1965.
21. И. А. Лившиц, Т. Г. Денисова, Высокомолек. соед., Б14, 317, 1972.
22. F. Schué, Bull. Soc. chim. France, 1965, 980.
23. G. Friedman, F. Schué, Bull. Soc. chim. France, 1965, 1343.
24. Е. Л. Воллерштейн, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС, 1973.
25. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Высокомолек. соед., 6, 2201, 1964.
26. Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 344; Высокомолек. соед., А13, 325, 1971.
27. А. Г. Азизов, О. К. Шараев, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 190, 582, 1970; 197, 826, 1971.
28. И. Г. Жучихина, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС, 1975.
29. M. Morton, N. B. Sanderson, J. Polymer Sci., B9, 61, 1971.
30. S. Buwater, D. Worsfold, G. Hollyngworth, Macromolecules, 5, 389, 1972.
31. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 209, 847, 1973; Europ. Polymer J., 11, 287, 1973.
32. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 199, 1335, 1970.
33. Е. Н. Кропачева, Докторская диссертация, Москва, ИНХС, 1973.
34. T. A. Antkowiak, A. E. Oberster, A. F. Halasa, J. Polymer Sci., 10, 4-1, 1319, 1972.
35. Ю. Л. Спирин, А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, J. Polymer Sci., 58, 118, 1962.
36. A. Garton, S. Buwater, Macromolecules, 8, 694, 697, 1975.
37. D. H. Hanter, D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5478, 1964.
38. А. А. Коротков, С. П. Миценгендер, К. М. Алиев, Высокомолек. соед., 2, 1811, 1960.
39. J. Furukawa, R. Hirai, J. Polymer Sci., B7, 671, 1969; 10, A-1, 681, 1972.
40. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, И. И. Ермакова, И. Г. Жучихина, И. Ю. Церетели, Докл. АН СССР, 187, 1312, 1969.
41. И. Г. Жучихина, И. И. Ермакова, Е. Н. Кропачева, И. А. Зевакин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 200, 1352, 1971.
42. И. А. Копьева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1414.
43. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, «Наука», 1969.
44. А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 175, 859, 1967.
45. Л. М. Варданян, Нго Эуй Кыонг, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б13, 19, 1971.
46. В. А. Яковлев, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, О. Н. Яковlevа, Высокомолек. соед., А11, 1645, 1969.
47. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 177, 140, 1967; Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1170, 2584.
48. В. М. Фролов, О. П. Паренаго, Докл. АН СССР, 195, 861, 1970; Кинетика и катализ, 14, 1446, 1973.
49. Т. В. Соболева, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 212, 893, 1973.
50. З. Н. Завадовская, М. П. Тетерина, О. К. Шараев, А. Г. Азизов, Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 188, 222, 1969.
51. И. Н. Смирнова, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС, 1971.
52. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1632; Докл. АН СССР, 197, 1344, 1971.
53. В. М. Фролов, Ф. Даване, Г. В. Исагулянц, О. П. Паренаго, Кинетика и катализ, 15, 1475, 1974.
54. К. Г. Миссеров, И. Л. Кершенбаум, Р. И. Лобач, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б10, 673, 1968.
55. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 164, 119, 1965; Высокомолек. соед., А9, 633, 1967.
56. И. Н. Маркевич, А. Е. Тигер, Е. И. Тинякова, Н. Н. Стефановская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б11, 185, 1969.
57. И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 169, 1102, 1966; Высокомолек. соед., А11, 1840, 1969.
58. И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 228, 351, 1976.
59. В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высоко-

- молек. соед., *B12*, 566, 1970; *A15*, 647, 1973; Докл. АН СССР, *211*, 862, 1973; Докл. АН СССР, *209*, 369, 1973; *Europ. Polymer J.*, *10*, 605, 1974.
60. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшулер, Докл. АН СССР, *124*, 595, 1959.
61. В. Л. Шмонина, Е. В. Сахарова, Ф. В. Куперман, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., *A9*, 1602, 1967.
62. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 661; Докл. АН СССР, *208*, 856, 1973; *202*, 1329, 1972; Высокомолек. соед., *A17*, 1932, 1975.
- 62а. Докл. АН СССР, *230*, 602, 1976.
63. Р. И. Тер-Минасян, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *194*, 1372, 1970; *214*, 824, 1974; Кинетика и катализ, *17*, 935, 1976.
- 63а. В. М. Фролов, Докторская диссертация, Москва, ИНХС, 1975.
64. И. А. Орешкин, Л. И. Редькина, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., *B14*, 384, 1972.
65. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. Н. Куреньгина, Высокомолек. соед., *4*, 828, 1962.
66. О. Н. Яковleva, О. К. Шараев, К. Г. Мицсеров, Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *218*, 593, 1974.
67. И. А. Орешкин, И. Я. Островская, В. А. Яковлева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *173*, 1349, 1967.
68. С. И. Бейлин, И. Н. Маркевич, С. Б. Гольштейн, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *218*, 837, 1974.
69. А. Х. Багдасарьян, В. Л. Кофман, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *219*, 102, 1974.
70. W. Gerbert, J. Hinz, M. Sinn, *Makromolek. Chem.*, *144*, 97, 1971.
71. В. П. Шаталов, И. Ю. Кирчевская, Н. П. Проскурина, Н. И. Травникова, Докл. АН СССР, *220*, 1347, 1975.
72. И. А. Лившиц, Т. Г. Денисова, Докл. АН СССР, *179*, 98, 1968.
73. I. F. Harrod, R. L. Wallace, *Macromolecules*, *2*, 449, 1969.
74. D. Guzin, Y. Chawin, E. Lefebvre, *Europ. Polymer J.*, *3*, 581, 1967.
75. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., *1*, 1258, 1959; Докл. АН СССР, *146*, 368, 1962.
76. D. J. Worsfold, S. Bushwater, *Canad. J. Chem.*, *38*, 1891, 1960.
77. Д. К. Поляков, Н. И. Балашова, Г. Р. Полякова, А. А. Изюмников, Докл. АН СССР, *218*, 152, 1974.
78. C. A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., *92*, 6777, 1970.
79. В. М. Фролов, А. В. Волков, О. П. Паренаго, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *177*, 1359, 1967.
80. А. Г. Аязов, Т. К. Выдрина, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *195*, 349, 1970.
81. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, Т. В. Соболева, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, *205*, 387, 1972.
82. К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, Докл. АН СССР, *215*, 1380, 1974.
83. Б. С. Турюк, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *155*, 874, 1964; *163*, 1147, 1965.
84. Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *183*, 591, 1968; *194*, 89, 1970.
85. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Н. Н. Стефановская, И. Ф. Гавриленко, В. Л. Соколова, Докл. АН СССР, *119*, 229, 1976.
86. Б. С. Турюк, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *146*, 1141, 1962; *151*, 1118, 1963.
87. Е. А. Мушкина, Т. К. Выдрина, Высокомолек. соед., *B9*, 784, 1967.
88. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, М. Ф. Колечкова, Е. Н. Кропачева, Докл. АН СССР, *149*, 595, 1963; *151*, 1322, 1963; *155*, 1101, 1964.
89. С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, *219*, 1119, 1974; *Europ. Polymer J.*, *11*, 409, 1975.
90. I. Pasquon, L. Porri, A. Zambelli, F. Giampelli, *Chimica e Industria*, *43*, 509, 1961.
91. G. Wilke, *Angew. Chem.*, *78*, 157, 941, 1966.
92. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *202*, 1071, 1972.
93. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, *181*, 892, 1968.
94. G. Levebre, F. Dawans, *J. Polymer Sci.*, *A2*, 3277, 1964.