

УДК 541.64 : 547.315.2

© 1990 г. О. Г. Авдеева, О. К. Шараев, И. Н. Маркевич,
Е. И. Тинякова, Г. Н. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА И ПИПЕРИЛЕНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ТРИФЕНИЛМЕТИЛНЕОДИМХЛОРИДОВ**

Изучена активность при полимеризации изопрена трифенилметилнеодимхлоридов в сочетании с малым количеством триизобутилалюминия ($Al:Nd=3-5$). Установлено, что в *цис*-регулирующем активном центре атом неодима связан с двумя атомами хлора и одной олигодиенильной группой $RNdCl_2$. Комплексы на основе $(Ph_3C)_2NdCl$ не активны для полимеризации диенов. С помощью ИК-спектров показано, что конец растущей цепи имеет α -алкенильную структуру. Исследована кинетика полимеризации изопрена и *транс*-пиперилена под влиянием систем с участием Ph_3CNdCl_2 .

В последние годы широкое развитие получили исследования полимеризации диенов под влиянием систем, содержащих комплексы трихлоридов лантанидов в сочетании с алюминийорганическими соединениями. Эти системы приводят к образованию *цис*-полимеров и *цис*-сополимеров бутадиена и изобутилена.

Для выяснения природы активных центров, осуществляющих 1,4-*цис*-стереорегулирование, представлялось необходимым изучить полимеризацию диенов под действием лантанидорганических соединений. С этой целью в настоящей работе были использованы трифенилметилнеодимхлориды. Выбор трифенилметильных производных обусловлен их достаточно высокой стабильностью вследствие невозможности протекания реакций α - и β -распада.

Все операции по синтезу и выделению неодиморганических соединений в силу их высокой чувствительности к кислороду и влаге, а также опыты по полимеризации диенов проводили в атмосфере сухого, очищенного аргона. Растворители и мономеры очищали по методикам, принятым при работе с активными металлоорганическими соединениями. Трифенилхлорметан очищали двукратной перекристаллизацией из гексана, сушили в вакууме и хранили в атмосфере аргона. Металлический неодим содержал 97% основного вещества.

Трифенилметилнеодимхлориды синтезировали путем окислительного присоединения Ph_3CCl к Nd в среде ТГФ при комнатной температуре. Согласно работе [1], в зависимости от исходного мольного соотношения $RCl:Nd$ получается трифенилметилнеодимдихлорид ($RCl:Nd=1,5-2$) или трифенилметилнеодимсесквихлорид ($RCl:Nd=0,5-1$). R_2NdCl получали по реакции $RNdCl_2$ или $R_{1,5}NdCl_{1,5}$ с трифенилметильными производными лития или натрия в ТГФ при комнатной температуре. Трифенилметиллитий и трифенилметилнатрий синтезировали из трифенилхлорметана и соответствующего щелочного металла, а олигобутадиениллитий — из бутиллития по методикам [2, 3].

Триизобутилалюминий (ТИБА) после перегонки в вакууме использовали в виде толуольных растворов. Свежепергнанный циклонентадиен растворяли в толуоле и применяли этот раствор. Толуольные растворы полученных каталитических комплексов хранили в атмосфере аргона в сосудах Шленка с металлическими кранами при комнатной температуре. Полимеризацию диенов проводили в стеклянных ампулах или дилатометрах, заполняемых в вакууме (остаточное давление 0,7 Па).

После удаления ТГФ в вакууме трифенилметилнеодимхлориды содержат молекулу координационно связанного ТГФ. Следует отметить, что только $R_2NdCl\cdot TG\Phi$ полностью растворим в толуоле, комплекс $R_{1,5}NdCl_{1,5}\cdot TG\Phi$ растворим частично, а $RNdCl_2\cdot TG\Phi$ совсем нерастворим в нем. Ни одно из этих соединений само по себе не вызывает полимеризацию диенов [4].

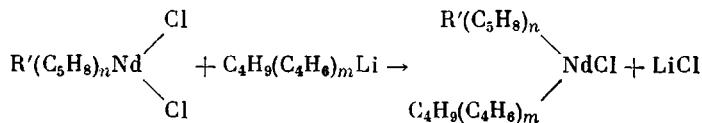
Перевод осадка $RNdCl_2\cdot TG\Phi$ в толуольный раствор осуществлялся путем взаимодействия его с ТИБА ($Al:Nd=3-5$) в присутствии небольшого количества *транс*-

пиперилена (C_5H_8 : Nd = 5–10). Показано, что уже при соотношении Al : Nd = 3 катализитический комплекс полностью растворим в толуоле и имеет достаточно высокую активность при полимеризации диенов, однако воспроизводимость кинетических данных недостаточна. В связи с этим основные закономерности полимеризации были изучены на комплексе, сформированном при соотношении Al : Nd = 5. Увеличение количества пиперилена, вводимого при формировании катализатора, от 5 до 40 молей на 1 моль RNdCl₂ не влияло на эффективность катализитического комплекса, поэтому в работе использовалось соотношение пиперилен : неодим = 5.

На примере системы, сформированной на основе Ph₃CNdCl₂ (Nd : Al : C₅H₈ = 1 : 5 : 5), было установлено существенное влияние порядка введения компонентов на ее активность. Наибольшая активность катализатора достигалась при введении толуольного раствора ТИБА концентрации 0,5 моль/л на высушенный в вакууме осадок неодиморганического соединения и последующем добавлении раствора *транс*-пиперилена. Разбавление толуолом до принятой рабочей концентрации (0,01 моль/л) проводили после полного растворения осадка. Катализитические комплексы на основе (Ph₃C)_{1,5}NdCl_{1,5} и (Ph₃C)₂NdCl готовили в тех же условиях и при тех же соотношениях компонентов, что и комплекс на основе Ph₃CNdCl₂.

Для выяснения состава активных центров, вызывающих формирование 1,4-*цис*-звеньев при полимеризации диенов, была исследована катализитическая активность систем на основе RNdCl₂, R_{1,5}NdCl_{1,5} и R₂NdCl. На рис. 1 представлены полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых полимеризации изопрена под действием трех полученных систем. Видно, что при одинаковой концентрации неодима каталитическая активность системы на основе RNdCl₂ в 2 раза выше активности системы на основе соединения R_{1,5}NdCl_{1,5}, являющегося эквимольной смесью ди- и монохлорида. Система с участием бис-трифенилнеодиммонохлорида не активна для полимеризации.

Нами наблюдалось также полное прекращение полимеризации изопрена при добавлении олигобутадиениллития к каталитическому комплексу на основе Ph₃CNdCl₂ (R'Li : Nd = 1). Этот факт можно объяснить переходом олигodiенилнеодимдихлорида в каталитически неактивный бис-олигодиенилнеодиммонохлорид в результате протекания реакции алкилирования



Совокупность этих данных позволяет сделать вывод о том, что лантанидорганическое соединение в *цис*-регулирующем активном центре представляет собой RLnCl₂ [4].

Проведенное исследование комплекса Ph₃CNdCl₂·ТГФ и продуктов его взаимодействия с триизобутилалюминием и пипериленом методом ИК-спектроскопии позволило оценить роль алюминийорганического соединения в данной каталитической системе. Как следует из ИК-спектров, добавление ТИБА к исходному комплексу Ph₃CNdCl₂·ТГФ приводит к переходу молекул ТГФ из координационной сферы неодима к алюминию. Координационно связанный с неодимом ТГФ характеризуется полосами 870 и 1040 см⁻¹ (это отнесение согласуется с литературными данными [5]).

В спектре системы Ph₃CNdCl₂·ТГФ – ТИБА (Al : Nd = 5) появляется набор полос с тем же соотношением их интенсивностей, что и в спектре комплекса ТИБА – ТГФ. Так, полоса 1040 см⁻¹ в спектре комплекса Ph₃CNdCl₂·ТГФ смещается до 1030 см⁻¹. Последняя полоса присутствует в спектре комплекса ТИБА·ТГФ. Кроме того, при добавлении ТИБА к Ph₃CNdCl₂·ТГФ меняется картина спектра в области 450–500 см⁻¹: на фоне четырех полос 455, 470, 484 и 495 см⁻¹, относящихся к колебаниям связи Ph₃C–Nd, выделяются две острые полосы 470 и 495 см⁻¹ примерно равной интенсивности, быстро исчезающие при контакте образца с воздухом. Происходящее изменение в этой области спектра указывает на протекание реакции переалкилирования, приводящей к возникновению связей изобутил – Nd, по которым внедряется пиперилен. Наличие полос 560, 970, 1030, 1540, 1560 см⁻¹ свидетельствует о π -алкенильной структуре

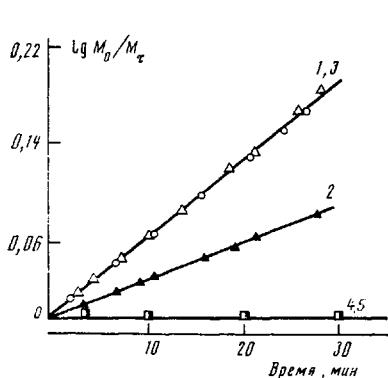


Рис. 1

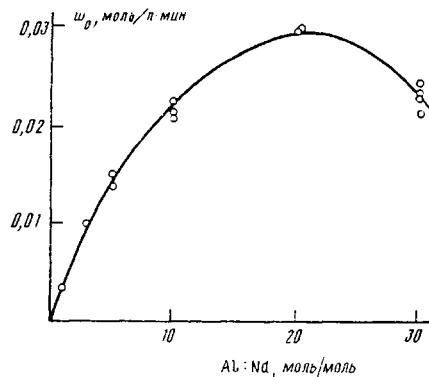


Рис. 2

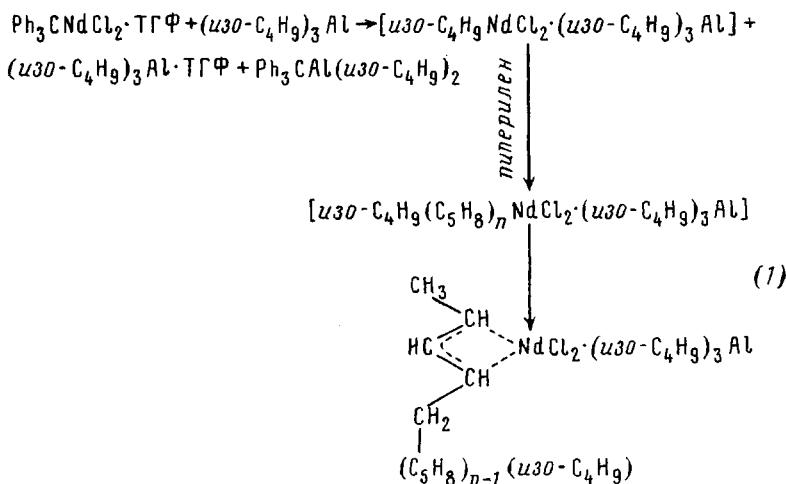
Рис. 1. Каталитическая активность систем на основе $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ (1) $(\text{Ph}_3\text{C})_{1,5}\text{NdCl}_{1,5}$ (2, 3) и $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{NdCl}$ (4, 5) при полимеризации изопрена. Концентрация изопрена 1,0 моль/л; $c_{\text{Nd}}=5 \cdot 10^{-4}$ (1, 2, 4) и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3, 5); $\text{Al:Nd}=5$; температура полимеризации 0°; растворитель гексан

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации изопрена под влиянием системы $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ – ТИБА от мольного соотношения Al:Nd при формировании катализатора. Концентрация изопрена 1,0 моль/л; $c_{\text{Nd}}=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; температура полимеризации 0°; растворитель гексан

концевого звена цепи, образовавшейся в результате олигомеризации пиперилена.

Подтверждением протекания реакции переалкилирования и внедрения молекул диена по связи изобутил – неодим, а не по связи трифенилметил – неодим является отсутствие трифенилметильных групп на концах полимерных цепей специально полученного низкомолекулярного полибутадиена, установленное по данным ИК- и УФ-спектров. В этих опытах полимеризацию проводили в присутствии каталитического комплекса на основе $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ при мольном соотношении бутадиен: $\text{RNdCl}_2=15$ в течение 1 ч при 20°. Таким образом, исходная связь $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Nd}$ в инициировании полимеризации не участвует и для появления каталитической активности необходима замена ее на связь изобутил – неодим.

На основании изложенного схему взаимодействия компонентов этой системы можно представить в следующем виде:



Образующийся π-алкенилнеодимдихлорид, вероятнее всего находящийся в комплексе с алюминийорганическим соединением, осуществляет *цис*-стереорегулирование в исследуемой системе. Можно предположить,

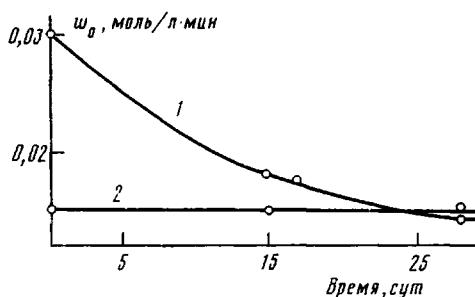


Рис. 3

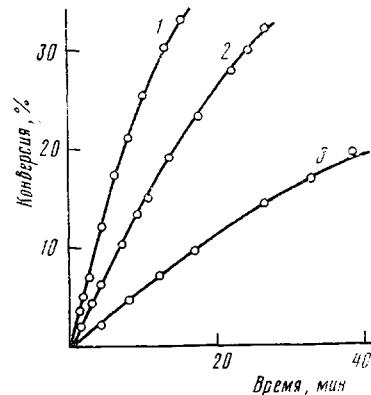


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации изопрена под влиянием системы $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ – ТИБА от времени выдерживания катализатора при 20° . Мольное соотношение $\text{Al} : \text{Nd} = 20$ (1) и 5 (2). Концентрация изопрена 1,0 моль/л; $c_{\text{Nd}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; температура полимеризации 0° ; растворитель гексан

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации бутадиена (1), изопрена (2) и транс-пиперидена (3) под влиянием системы $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ – ТИБА. $c_{\text{Nd}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $c_{\text{M}} = 1,0$ моль/л; температура полимеризации 0° (1, 2) и 25° (3); $\text{Al} : \text{Nd} = 5$; растворитель гексан

что активные центры аналогичного состава ведут процесс полимеризации диенов и в лантанидных системах циглеровского типа.

Изучена зависимость эффективности системы $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ – ТИБА при полимеризации изопрена от мольного соотношения $\text{Al} : \text{Nd}$. Из приведенных на рис. 2 данных видно, что скорость процесса значительно возрастает при увеличении соотношения $\text{Al} : \text{Nd}$ до 20, после чего наблюдается понижение скорости. Реакция переалкилирования, по-видимому, протекает с малой скоростью вследствие невыгодности перехода от более ионной, а следовательно, более прочной связи $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Nd}$ к менее прочной связи $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Al}$. Увеличение соотношения $\text{Al} : \text{Nd}$ до определенного предела приводит к ускорению этой реакции и повышению концентрации связей изобутил–неодим, инициирующих полимеризацию диена. Подобный рост активности системы с увеличением соотношения $\text{Al} : \text{Nd}$ наблюдали китайские исследователи [6] при изучении полимеризации бутадиена под действием систем на основе тетрагидрофурановых комплексов циклопентадиенил- и инденилнеодимдихлоридов. Поскольку связь циклопентадиенил–неодим очень прочная, реакция переалкилирования протекает крайне медленно, активность системы с участием инденилнеодимдихлорида возрастает с увеличением соотношения $\text{Al} : \text{Nd}$ вплоть до 90 [6].

Необходимо отметить, что изученная нами система, сформированная при соотношении $\text{Al} : \text{Nd} = 20$, оказалась нестабильной: ее активность постепенно падала. Эффективность же системы, сформированной при $\text{Al} : \text{Nd} = 5$, не изменялась в течение длительного времени (рис. 3). Наблюданное понижение активности системы при повышении соотношения $\text{Al} : \text{Nd}$ до 30 (рис. 2) и падение активности при $\text{Al} : \text{Nd} = 20$ в процессе ее выдерживания (рис. 3) обусловлено, по-видимому, протеканием в этих условиях реакции алкилирования RNdCl_2 избытком триизобутилалюминия, приводящей к образованию не активного для полимеризации R_2NdCl .

Каталитическая система на основе трифенилметилнеодимдихлорида вызывает полимеризацию бутадиена, изопрена и транс-пиперидена. С наибольшей скоростью полимеризуется бутадиен, наименее активен транс-пипериден (рис. 4). Образующиеся на этой системе полибутадиен и полизопрен содержат 99 и 97,5% 1,4-циклоизопреноев соответственно. Полипипериден, формирующийся при полимеризации транс-пиперидена в среде гексана, содержит 85% 1,4-циклоизопреноев.

В настоящей работе изучена кинетика полимеризации изопрена и

пиперилена при мольном соотношении $Al:Nd=5$. Кинетические кривые процесса не имеют индукционного периода, а их полулогарифмические анаморфозы прямолинейны (рис. 1 и 4), что свидетельствует о быстром инициировании и отсутствии гибели активных центров. Начальную скорость полимеризации рассчитывали по тангенсу угла наклона полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых.

При определении порядков реакции по мономеру и катализатору концентрацию изопрена варьировали в пределах 0,5–2,0 моль/л (при $c_{\text{кат}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), концентрацию катализатора Ph_3CNDCl_2 – ТИБА – от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л (при концентрации изопрена 1,0 моль/л), полимеризацию проводили в гексане при 0° . Для расчета эффективной энергии активации процесса температуру изменяли от -10 до $+20^\circ$. Найденные значения порядков реакции по мономеру ($0,98 \pm 0,05$) и катализатору ($0,93 \pm 0,06$) и энергии активации позволяют записать уравнение для начальной скорости полимеризации в виде

$$w_0 = A \cdot c_{\text{кат}} \cdot c_m \cdot e^{-\frac{7000 \pm 1000}{RT}}$$

Из данных, приведенных на рис. 5, видно, что скорость полимеризации изопрена падает при переходе от гексана к толуолу и далее к *o*-ксилолу. Можно полагать, что молекулы углеводорода с повышенной π -донорной способностью дают прочные ареновые комплексы с неодиморганическим соединением, что понижает реакционную способность активных центров по отношению к диену. Аналогичные эффекты наблюдали авторы работы [7] при изучении влияния природы растворителя на процесс полимеризации изопрена под действием циглеровского катализатора на основе карбоксилата неодима.

Для определения концентрации активных центров $c_{\text{ак}}$ нами был применен метод дозированного ввода ингибитора, в качестве которого использовали свежеперегнанный цикlopентадиен (ЦПД). Толуольный раствор ЦПД добавляли к раствору катализатора до начала полимеризации. Из полученных данных следует (рис. 6), что при соотношении $Al:Nd=5$ концентрация активных центров в гексане и в толуоле одинакова и составляет ~ 12 мол. % от исходной концентрации трифенилметилнеодимди-хлорида. Значение $c_{\text{ак}}$ (9 мол. %), найденное из зависимости среднечисленной степени полимеризации от глубины полимеризации, близко к значению, определенному методом дробного ингибирования. При соотношении $Al:Nd=20$ концентрация активных центров оказалась равной 20 мол. % от исходной концентрации Ph_3CNDCl_2 . Таким образом, повышение соотношения $Al:Nd$ при формировании каталитического комплекса приводит к росту $c_{\text{ак}}$, что отражается в увеличении активности системы (рис. 2). Это находится в соответствии с предложенной выше схемой образования активных центров в системе с участием трифенилметилнеодимди-хлорида.

На основании данных о числе активных центров были определены константы скорости роста цепи в гексане и в толуоле, которые равны 730 и 250 л/моль·мин при 25° соответственно и 240 л/моль·мин в гексане при 0° . Величина k_p в гексане при 25° рассчитана из аррениусовой зависимости, исходя из значения k_p при 0° .

Из зависимости среднечисленной степени полимеризации образцов полизопрена, полученных при одной степени конверсии (42–47%), от начальной концентрации мономера найдены значения относительных констант передачи цепи на мономер ($k_{\text{п}}^{\text{II}}/k_p$) и триизобутилалюминий ($k_{\text{п}}^{\text{Al}}/k_p$), которые составляют $1 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Последняя величина получена при допущении, что спонтанный обрыв не имеет места в лантанидных системах, учитывая высокую стабильность активных центров в них.

Удовлетворительное совпадение основных кинетических параметров процесса полимеризации диена (k_p , $k_p^{\text{алиф}}/k_p^{\text{аром}}$, E_a , $k_{\text{п}}^{\text{M}}/k_p$, $k_{\text{п}}^{\text{Al}}/k_p$) под влиянием системы на основе Ph_3CNDCl_2 с известными из литературы дан-

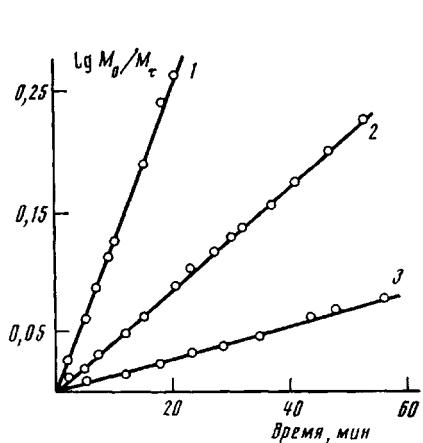


Рис. 5

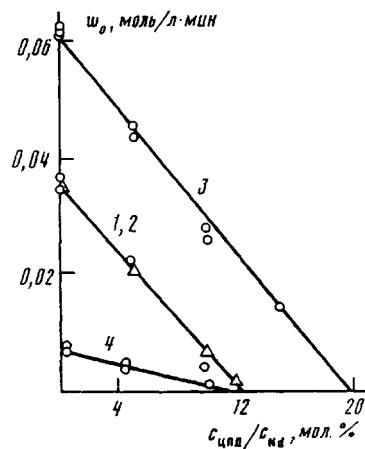


Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации изопрена под влиянием системы на основе $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ при проведении процесса в гексане (1), толуоле (2) и *o*-ксилоле (3). Концентрация изопрена 1,0 моль/л. $c_{\text{Nd}}=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; температура полимеризации 20°

Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации изопрена (1–3) и *транс*-пиперилена (4) под влиянием системы $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ – ТИБА от концентрации ингибитора (цикlopентадиена). $c_{\text{Nd}}=1,25 \cdot 10^{-3}$; $c_m=1,0$ моль/л; мольное соотношение Al : Nd = 5 (1, 2, 4) и 20 (3); температура полимеризации 0° (1, 3) и 25° (2, 4); растворители гексан (1, 3, 4) и толуол (2)

ными для неодимсодержащих систем циглеровского типа [8, 9] подтверждает высказанное нами предположение о том, что и в циглеровских лантанидных системах ответственным за *цик*-полимеризацию диенов является RLnCl_2 .

Из таблицы видно, что в отличие от полизопрена микроструктура цепи полипиперилена, образующегося под влиянием системы $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ – (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, зависит от природы растворителя и начальной концентрации мономера. При одинаковой концентрации мономера в случае полимеризации в гексане содержание 1,4-*цик*-звеньев в цепи существенно выше, а содержание 1,4-*транс*-звеньев ниже, чем при проведении процесса в толуоле.

Последнее можно объяснить с позиций концепции анти-син-изомеризации π -алкенильного центра лантанидной системы.

Одновременно с ухудшением микроструктуры цепи полипиперилена при замене гексана на толуол значительно понижается скорость полимеризации, в то время как при полимеризации изопрена при замене растворителя падение скорости менее существенно. Это может быть обусловлено меньшей координационной способностью пиперилена (по сравнению с изопреном) по отношению к неодиморганическому центру.

При определении порядков реакции по мономеру и катализатору концентрацию пиперилена изменяли от 1 до 3 моль/л (при $c_{\text{кат}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л,

Микроструктура цепи полипиперилена, полученного на системе $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ – ТИБА в различных условиях $(\text{Al} : \text{Nd} = 5, c_{\text{кат}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Растворитель	c_m , моль/л	Температура полимериза- ции, °С	Содержание звеньев, %			
			1,4-цик-	1,4-транс-	1,2-цик-	1,2-транс-
Гексан	1,0	20	85,0	3,0	0	12,0
	0,3	20	70,0	8,0	5,0	17,0
Толуол	1,0	30	54,0	23,0	0	23,0
	0,3	20	46,0	26,0	8,5	19,5

концентрацию катализатора — от $5 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (при $c_m = 1$ моль/л). Эффективную энергию активации определяли из температурной зависимости начальной скорости полимеризации в интервале 16–50°. Как и при полимеризации изопрена, начальная скорость процесса описывается уравнением

$$w_0 = A \cdot c_{m0} \cdot c_{\text{кат}_0} \cdot e^{-\frac{7000 \pm 1000}{RT}}$$

Величина концентрации активных центров при полимеризации пиперилена, определенная методом дробного ингибирования, как следует из рис. 6, близка к значению при полимеризации изопрена (11 мол. % от исходной концентрации $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$). Это неудивительно, поскольку во всех случаях катализическая система формировалась в присутствии пиперилена, число активных центров в системе не должно зависеть от природы полимеризуемого диена. Константа скорости роста цепи полипиперилена в гексане, рассчитанная на основании этих данных, составляет 50 л/моль·мин (25°).

Авторы выражают благодарность В. Г. Козлову за помощь в определении среднечисленных молекулярных масс полизопрена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркевич И. Н., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 892.
2. Методы элементоорганической химии. Т. 2./Под ред. Несмеянова А. Н., Кочешкова К. А. М., 1971. С. 958.
3. Згонник В. Н., Калниньш К. К., Цветанов Х. Б., Николаев Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 900.
4. Авдеева О. Г., Маркевич И. Н., Шараев О. К., Бондаренко Г. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 3. С. 641.
5. Qian Ch., Ye Ch., Lu H., Li Y., Huang Y. // J. Organometal. Chem. 1984. V. 263. № 3. Р. 333.
6. Qian H., Yu G., Chen W. // Gaofenzi Tongxun, Polymer Commun. 1984. № 3. Р. 226.
7. Ricci G., Boffa G., Porri L. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. B. 7. № 6. S. 355.
8. Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Савельева И. Г., Жибер Л. Е., Козлов В. Г., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 6. С. 1431.
9. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Гаделева Х. К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1123.

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

Поступила в редакцию
21.09.88

O. G. Avdeeva, O. K. Sharaev, I. N. Markevich, Ye. I. Tinyakova,
G. N. Bondarenko, B. A. Dolgoplosk

POLYMERIZATION OF ISOPRENE AND PIPERYLENE UNDER THE ACTION OF TRIPHENYLMETHYLNEODIM CHLORIDES SYSTEMS

Summary

The activity of triphenylmethylneodim chlorides in combination with small amount of triisobutyl aluminium ($\text{Al:Nd}=3-5$) in polymerization of isoprene has been studies. In the *cis*-regulating active centre the neodim atom is shown to be bound with two chlorine atoms and one oligodietyl group — RNdCl_2 . Complexes on the basis of $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{NdCl}$ are not active in polymerization of dienes. IR-spectra show the π -alkenyl structure of the growing chain end. Kinetics of polymerization of isoprene and *trans*-piperylene under the action of the system containing $\text{Ph}_3\text{CNdCl}_2$ has been studied.