

УДК 541.64.547(315.2+256.2)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *транс*- И *цис*-ИЗОМЕРОВ ПЕНТАДИЕНА-1,3 И ДРУГИХ ДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $VCl_3 \cdot 3TGF$ -изо- Bu_3Al

© 1993 г. А. А. Захарьян, А. Х. Багдасарьян, Г. Н. Бондаренко, К. Л. Маковецкий

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 31.12.92 г.

Изучена полимеризация ряда сопряженных диенов под влиянием новой гомогенной катализитической системы $VCl_3 \cdot 3TGF$ -изо- Bu_3Al . Образующиеся полимеры характеризуются невысокими молекулярными массами и содержат преимущественно 1,4-*транс*-звенья. В отличие от других известных катализаторов координационного типа система вызывает полимеризацию обоих изомеров пентадиена-1,3 с близкими скоростями. Изучена кинетика гомополимеризации *транс*-пентадиена и оценено число активных центров в этой реакции. Показано, что основной реакцией ограничения цепи является передача на мономер. Проведена сополимеризация четырех пар диенов и определены константы сополимеризации. Рассмотрена возможная схема стереорегулирования при полимеризации обоих изомеров пентадиена в присутствии катализаторов координационного типа.

Для полимеризации *транс*-пентадиена-1,3 (ТПД) ранее были успешно использованы катализитические системы координационного типа, содержащие соединения различных переходных металлов: Ti [1, 2], V [3, 4], Co [5], Ni [6, 7], Fe [7], Cr [8, 9], Ce [7], Nd [10, 11] и Rh [12]. В зависимости от природы металла, связанных с ним лигандов и использованных сокатализаторов оказалось возможным получать полимеры ТПД с преимущественным содержанием 1,4-*транс*-, 1,4-*цис*- или 1,2-звеньев. В то же время большинство изученных катализаторов не вызывает полимеризации *цис*-пентадиена-1,3 (ЦПД). Только системы $VOCl_3$ -изо- Bu_3Al [13], VCl_3 -изо- Bu_3Al [3], $(\pi-C_3H_5)_3Cr-SiO_2$ [9] и $Ti(OR)_4-R_3Al$ [1, 14] проявили определенную активность в полимеризации ЦПД, но со скоростями, значительно более низкими, чем при полимеризации ТПД. При этом в случае использования алcoxидов Ti [14] было однозначно установлено, что ЦПД под влиянием катализатора быстро изомеризуется в ТПД, который и вступает в полимеризацию.

В настоящей работе была исследована новая гомогенная катализитическая система, состоящая из комплекса $VCl_3 \cdot 3TGF$ и изо- Bu_3Al и обладающая высокой эффективностью при полимеризации не только ТПД, бутадиена и изопрена, но и ЦПД. По своему поведению в полимеризации диенов она существенно отличается от близкой системы $VCl_3 \cdot 3TGF-Et_2AlCl$ [4], для которой характерна низкая стабильность при температуре выше 0°C и неспособность инициировать полимеризацию ЦПД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе изомеры пентадиена, ТПД и ЦПД (продукты фирмы "Fluka", чистота >97%) выдерживали над гидридом кальция. Промышенные продукты бутадиен и изопрен (чистота >98%) сушили над прокаленной окисью алюминия. Очищенные мономеры хранили в ампулах, снабженных металлическими кранами. Технический триизобутилалюминий очищали перегонкой в вакууме, разбавляли толуолом и хранили в сосуде Шленка в атмосфере сухого аргона.

Тетрагидрофуранат VCl_3 синтезировали по методу, описанному для $CrCl_3 \cdot 3TGF$ [15], кипячением VCl_3 в тетрагидрофуране с последующим фильтрованием, отгонкой растворителя и растворением в толуоле.

Опыты по полимеризации проводили в ампулах или дилатометрах, предварительно прогретых в вакууме; заполнение их осуществлялось на вакуумной установке (остаточное давление 10^{-2} - 10^{-3} мм рт. ст.). Вначале вводили раствор ванадиевого компонента, затем мономер и после охлаждения до -78°C – алюминийорганический компонент. Ампулу отпаивали и помещали в термостат. Через определенное время ампулу вскрывали, ее содержимое выливали в метанол с добавкой антиоксиданта, и полученный полимер сушили в вакууме при 20°C.

Характеристические вязкости полимеров определяли в толуоле при 25°C, величины \bar{M}_n и \bar{M}_w – методом ГПХ на приборе "Waters". Микроструктуру полимеров бутадиена и изопрена устанавливали по данным ИК спектров пленок, отлитых из

Таблица 1. Полимеризация диенов под влиянием системы $VCl_3 \cdot 3TGF\text{-изо-}Bu_3Al$ ($Al : V = 10$) в толуоле ($[M] = 2$ моль/л; время 2 ч; $20^\circ C$)

Мономер	$[M]$ [V]	Выход поли- мера, %	$[\eta]$, дл/г	Содержание звеньев, %	
				1,4-транс	1,2- (3,4-)
Изопрен	1000	70	0.78	91.5	8.5
	2000	80	1.1	89	11
Бутадиен	1000	82.5	0.53	93	7
	2000	85.5	0.64	92	8
ТПД	1000	97	0.9	67	33*
	5000	94	1.5	68	32*
ЦПД	4000	85	1.1	97	3**

* 1,2-транс-звенья; ** 1,2-цис-звенья.

бензола, по методикам [16, 17]; расчет структуры полипентадиенов производили с использованием комбинации ИК и ЯМР 1H спектроскопии [7]. Состав и микроструктуру сополимеров определяли также с помощью спектров ИК и ЯМР 1H . ИК спектры регистрировали на приборе UR-20, спектры ЯМР 1H – на приборе “Varian C-60”.

Присутствие системы сопряженных двойных связей на концах молекул полимеров ТПД и изопрена было показано с помощью УФ спектров (поглощение при 240 нм). Для количественного

их определения использовали реакцию присоединения малеинового ангидрида [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гомополимеризация

Условия формирования катализитической системы $VCl_3 \cdot 3TGF\text{-изо-}Bu_3Al$ существенно влияют на ее активность в полимеризации. Наиболее эффективный катализатор образуется при взаимодействии компонентов системы в среде ароматического растворителя, например толуола, при температуре $-78^\circ C$ в присутствии мономера. В среде алифатических растворителей (n -гексана) полимеризация не идет. Важным фактором активности системы является соотношение компонентов: оптимальное молярное отношение $Al : V$ составляет 7 - 10; при меньших отношениях активность системы резко снижается. С помощью церийметрического титрования было установлено, что в активном катализаторе содержится преимущественно двухвалентный ванадий. Взаимодействие компонентов системы при комнатной температуре в отсутствие мономера приводит к восстановлению ванадия до нульвалентного состояния. Образующиеся в этих условиях продукты не инициируют полимеризацию.

Катализатор, приготовленный в оптимальных условиях, при комнатной температуре вызывает полимеризацию бутадиена, изопрена и обоих изомеров пентадиена, протекающую до высоких конверсий мономера с полным сохранением гомогенности системы. В тех же условиях 2,3-диметилбутадиен в полимеризацию не вступает. В табл. 1 приведены данные по выходам полимеров, их характеристическим вязкостям и микроструктуре цепи. Следует отметить, что полученные полимеры характеризуются количественной ненасыщенностью (по данным ЯМР) и, подобно образующимся в присутствии других ванадиевых катализаторов, содержат преимущественно 1,4-транс-звенья.

Кинетика полимеризации диенов под влиянием системы $VCl_3 \cdot 3TGF\text{-изо-}Bu_3Al$ была изучена дилатометрическим методом. На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации четырех диенов при $20^\circ C$ в одинаковых концентрационных условиях. По активности диены располагаются в ряд бутадиен > ЦПД > ТПД > изопрен. Уникальной особенностью новой системы является ее способность вызывать полимеризацию ЦПД и ТПД с близкими скоростями. Поскольку получаемые из этих мономеров полимеры резко отличаются по микроструктуре (табл. 1), можно полагать, что ЦПД вступает в полимеризацию непосредственно, без предварительной изомеризации в ТПД. Неожиданно оказалось, что цепь полимера из ЦПД построена более стереорегулярно (97% 1,4-транс-звеньев). Однако, по данным рентгенографического анализа, этот поли-

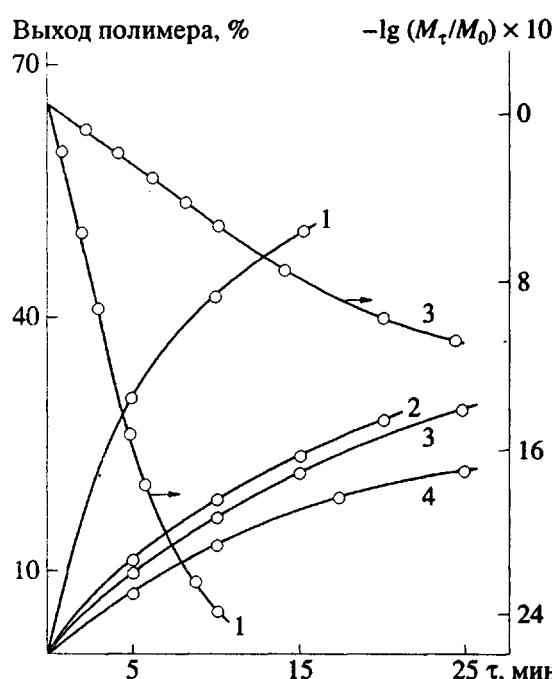


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бутадиена (1), ЦПД (2), ТПД (3) и изопрена (4) под влиянием системы $VCl_3 \cdot 3TGF\text{-изо-}Bu_3Al$. $[M] = 2$ моль/л, $[V] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л.

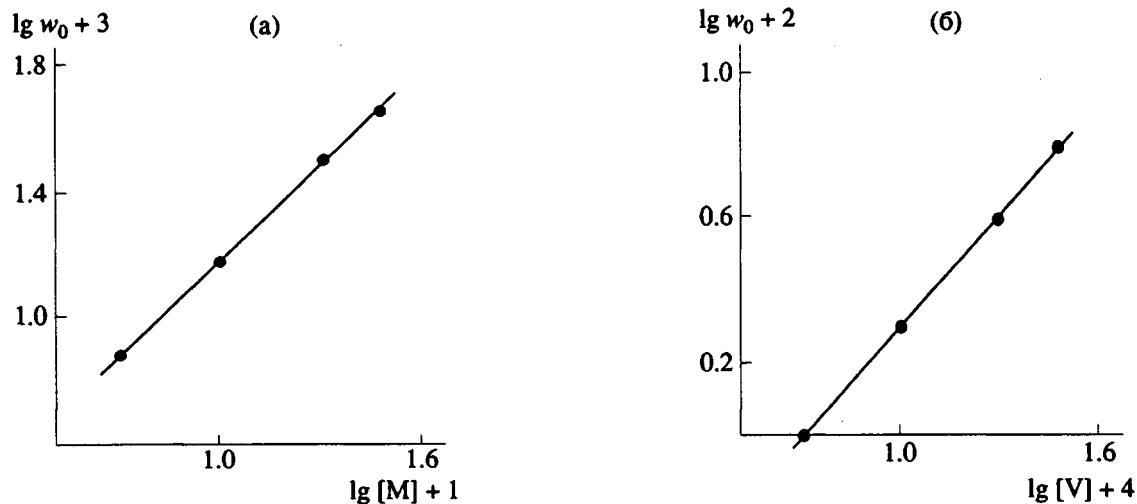


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации ТПД под влиянием системы $VCl_3 \cdot 3TGF$ -изо- Bu_3Al от концентрации мономера (а) ($[V] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л) и катализатора (б) ($[TGD] = 1$ моль/л). $n = 1.03 \pm 0.03$ (а) и 0.98 ± 0.05 (б).

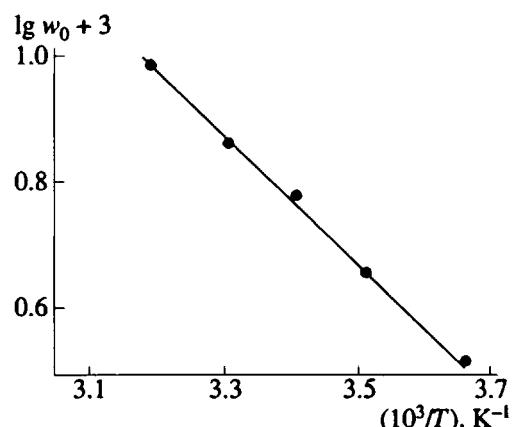


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации ТПД под влиянием системы $VCl_3 \cdot 3TGF$ -изо- Bu_3Al от температуры в координатах уравнения Аррениуса. $[M] = 2$ моль/л, $[V] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л.

мер полностью аморфен. Его спектр ЯМР ^{13}C имеет значительно более сложную структуру, чем спектр кристаллической фракции изотактического 1,4-транс-полипентадиена, полученного полимеризацией ТПД в присутствии гетерогенного катализатора VCl_3-Et_3Al , согласно работе [3]. Отсутствие кристалличности у ПЦПД при столь высоком содержании звеньев одной структуры может быть обусловлено неоднородностью в построении звеньев по типу "голова-хвост" или случайным расположением боковых метильных групп относительно основной цепи (атактичностью).

В принятых температурных и концентрационных условиях полимеризация всех мономеров протекает без индукционного периода. На примере полимеризации ТПД показано, что реакция имеет первый порядок как по мономеру, так и по

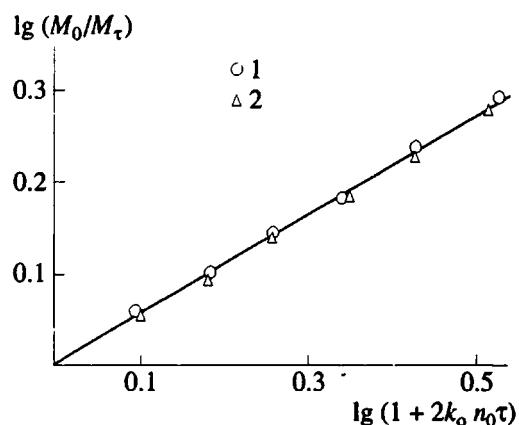


Рис. 4. Кинетическая кривая полимеризации ТПД под влиянием системы $VCl_3 \cdot 3TGF$ -изо- Bu_3Al при концентрациях мономера 0.5 (1) и 1 моль/л (2) в координатах уравнения (1).

активатору (рис. 2). Эффективная энергия активации полимеризации ТПД (рис. 3) в диапазоне 0 - 40°C составляет 20.9 ± 2.1 кДж/моль. Стационарный характер полимеризации сохраняется для ТПД, ЦПД и изопрена до конверсии ~15%, а для бутадиена – до 30% (рис. 1). При более высоких конверсиях соответствующие полулогарифмические аноморфозы заметно отклоняются от прямой, что указывает на гибель активных центров в ходе полимеризации. На рис. 4 изображена зависимость расхода мономера от времени в координатах уравнения, учитывающего бимолекулярный характер гибели центров

$$\lg (M_0/M_t) = k_p / 2k_o \lg (1 + 2k_o n_0 t), \quad (1)$$

где M_0 и M_t – начальная и текущая концентрации мономера, k_p и k_o – константы скорости роста и

обрыва цепи, n_0 – начальная концентрация активных центров, τ – текущее время. Как видно, до значительных степеней превращения экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую. Из наклона прямых можно определить соотношение констант роста и обрыва цепи: $k_p/k_o \sim 1.1$.

Для оценки начальной концентрации активных центров в системе $VCl_3 \cdot 3TGF\text{-изо-}V_3Al$ была предпринята попытка использовать метод дробного ингибирования полимеризации ТПД [19]. В качестве ингибиторов были использованы циклопентадиен и окись углерода. Однако добавка циклопентадиена в количествах, сравнимых с ко-

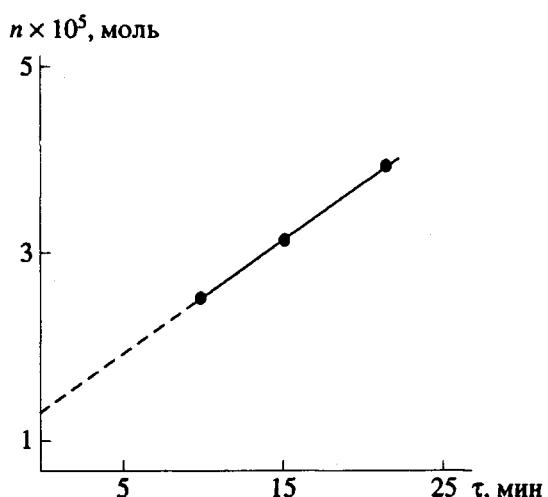


Рис. 5. Изменение числа полимерных цепей n при полимеризации ТПД во времени. $[M] = 0.5$ моль/л, $[V] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л. $n_0 = 1.3 \times 10^{-5}$ моль.

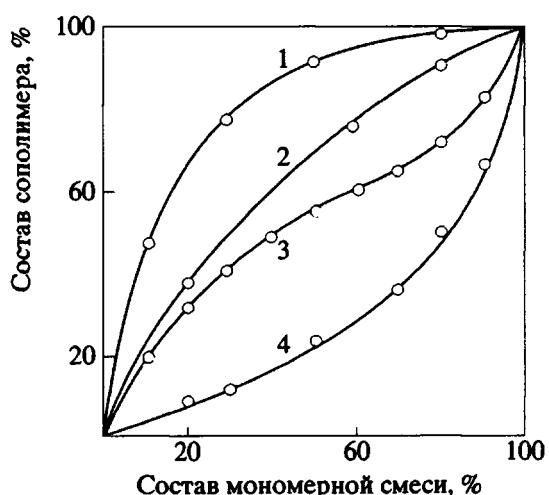


Рис. 6. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси пар диенов бутадиен-изопрен (1), бутадиен-ЦПД (2), бутадиен-ТПД (3) и изопрен-ТПД (4). На обеих осях указан молярный процент первого мономера в паре.

личеством ванадия, не повлияла на скорость полимеризации. Более того, оказалось, что циклопентадиен сополимеризуется с ТПД (сополимер, полученный из эквимолярной смеси этих мономеров, содержал 6% звеньев циклопентадиена). Малые количества окиси углерода также не замедляли полимеризацию ТПД. Поэтому для оценки числа активных центров был использован кинетический метод. По данным M_n образцов полимеров, полученных в ходе одного опыта при разных конверсиях мономера, определялось изменение числа полимерных цепей в ходе полимеризации (рис. 5). Полученная зависимость характерна для процессов с быстрым инициированием и непрерывным ростом числа полимерных цепей. Начальная концентрация активных центров, полученная экстраполяцией на нулевую конверсию, составляет ~ 14 мол. % от исходного соединения ванадия. Оценка по этим данным значения константы скорости роста полимерной цепи дает величину $k_p = 220$ л/моль мин.

Как следует из данных табл. 1, все изученные диены образуют полимеры с невысокими молекулярными массами (характеристические вязкости 0.5 - 1.5 дл/г). Ни изменение концентраций мономера и катализатора в 4 - 6 раз, ни изменение температуры полимеризации в пределах 0 - 40°C не оказывают существенного влияния на величины характеристической вязкости полимеров. Можно полагать, что основной реакцией ограничения цепи в процессе полимеризации является передача цепи на мономер. Отсюда следует, что значительная часть полимерных молекул должна содержать на конце цепи систему сопряженных двойных связей. Действительно, данные по величине среднечисленной молекулярной массы ТППД, полученные методом ГПХ и рассчитанные по количеству присоединенного малеинового ангидрида, оказались достаточно близкими (4.2×10^4 и 3.2×10^4 соответственно). Передача цепи на алюминийорганический компонент катализатора, по-видимому, значительной роли не играет, поскольку изменение молярного отношения $Al : V$ от 7 до 30 практически не сказывается на значениях характеристической вязкости полимера ТПД.

Сополимеризация

С использованием каталитической системы $VCl_3 \cdot 3TGF\text{-изо-}V_3Al$ была изучена сополимеризация ряда диенов. На рис. 6 представлены зависимости состава сополимеров, полученных при конверсиях 8 - 10%, от состава исходных мономерных смесей для четырех пар диенов. Значения констант сополимеризации, рассчитанные из данных рис. 6 по методу Келена-Тюдеша [20], приведены в табл. 2. Можно видеть, что бутадиен является более активным сомономером, чем изопрен и ЦПД, но лишь слегка превосходит по активности ТПД. В этом отношении изучаемая каталити-

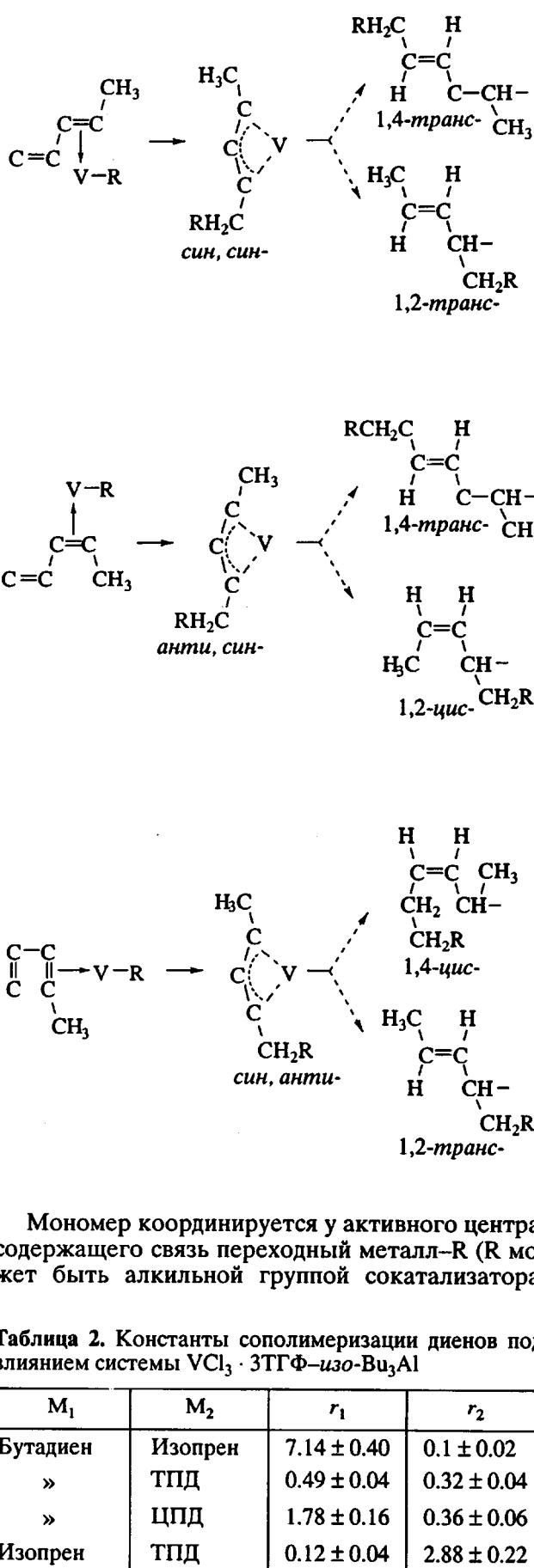
ческая система резко отличается от других гомогенных ванадиевых систем, при использовании которых ТПД в сополимеризации намного активнее бутадиена. Для мономерной пары бутадиен–ТПД значения констант r_1 и r_2 близки, причем обе константы меньше единицы. В результате кривая зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси имеет “азеотропный” характер (рис. 6), и из смеси, содержащей 65 мол. % бутадиена, образуется сополимер того же состава.

При сополимеризации диенов на системе $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF-изо-Bu}_3\text{Al}$ наблюдается определенное влияние сомономеров на микроструктуру звеньев в цепи сополимера. Так, в бутадиеновой части сополимеров бутадиена с ТПД содержание 1,4-*транс*-звеньев возрастает до 100%, а в пентадиеновой части увеличивается до 50% содержание 1,2-звеньев.

О механизме стереорегулирования при полимеризации изомеров пентадиена-1,3

Как показано выше, оба изомера пентадиена в присутствии системы $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF-изо-Bu}_3\text{Al}$ полимеризуются с близкими скоростями, но получаемые полимеры существенно отличаются по микроструктуре: ТПД дает полимер со смешанной 1,4-*транс*-1,2-*транс*-структурой, тогда как ЦПД – полимер, содержащий 97% 1,4-*транс*- и 3% 1,2-*цис*-звеньев (насколько нам известно, о полипентадиенах с таким сочетанием звеньев ранее не сообщалось).

Установленное в настоящей работе различие микроструктуры полимеров ТПД и ЦПД находит объяснение в рамках схемы, учитывающей конформацию координирующегося у активного центра мономера и π -алкенильную природу активных центров роста цепи при использовании катализаторов координационного типа. Известно, что оба изомера пентадиена, ТПД и ЦПД, могут существовать в виде двух конформеров – трансоидного и цисоидного. В работе [21] на основании квантово-химических расчетов была показана энергетическая предпочтительность трансоидных конформеров обоих мономеров, причем различие между трансоидным и цисоидным ТПД невелико ($\Delta E = 8 \text{ кДж/моль}$), тогда как для ЦПД оно возрастает до значений ($\Delta E = 15 \text{ кДж/моль}$), которые делают маловероятным существование в обычных условиях цисоидного ЦПД. Предпочитительность трансоидных конформеров дает основания полагать, что координация ТПД и ЦПД у активного центра будет скорее осуществляться по монодентатному типу. Наибольшей склонности к координации с металлом следует ожидать от дизамещенной связи $\text{C}=\text{C}$ мономера [21]. С учетом этих обстоятельств последовательность актов, происходящих при включении мономера в полимерную цепь, можно представить следующим образом:



Мономер координируется у активного центра, содержащего связь переходный металл–R (R может быть алкильной группой сокатализатора,

Таблица 2. Константы сополимеризации диенов под влиянием системы $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{TGF-изо-Bu}_3\text{Al}$

M ₁	M ₂	r ₁	r ₂
Бутадиен	Изопрен	7.14 ± 0.40	0.1 ± 0.02
»	ТПД	0.49 ± 0.04	0.32 ± 0.04
»	ЦПД	1.78 ± 0.16	0.36 ± 0.06
Изопрен	ТПД	0.12 ± 0.04	2.88 ± 0.22

растущей полимерной цепью или атомом Н). Затем происходит внедрение мономера по указанной связи с образованием β -алкенильного соединения, которое изомеризуется в более стабильную 1,3-замещенную π -аллильную форму. Координация новой молекулы мономера и ее внедрение превращают предшествующую концевую алкенильную группу в звено полимерной цепи. Различие между изомерами пентадиена при этих превращениях заключается в том, что в случае ТПД π -алкенильная концевая группа будет всегда иметь *син*, *син*-конформацию, тогда как в случае ЦПД – *анти*, *син*-конформацию. Экспериментальное подтверждение присутствия различных форм π -алкенильных комплексов, образующихся из ТПД и ЦПД, было получено в работе [21] на основании данных ИК спектров. Различие в конформациях концевых групп приводит к появлению в полимерной цепи 1,4-транс- и 1,2-транс-звеньев из ТПД и 1,4-транс- и 1,2-цис-звеньев из ЦПД.

При использовании некоторых катализитических систем [3, 9, 13] ЦПД полимеризуется со сравнительно низкой скоростью, образуя полимер с 1,4-транс-1,2-транс-структурой. Это, по-видимому, можно объяснить повышенной продолжительностью "жизни" концевых π -алкенильных групп в таких системах, что обуславливает возможность изомеризации первоначальной *анти*,*син*-формы в более термодинамически выгодную *син*,*син*-форму и, как результат, формирование полимерных звеньев исключительно транс-структуры. В то же время многие координационные катализаторы (например, работы [1, 5, 7, 10]) вызывают образование полимеров ТПД с 1,4-цис-1,2-транс-структурой. Возникновение такой микроструктуры логично объяснить тем, что в этих случаях в полимеризации участвует цисоидная форма ТПД (выше уже отмечалось, что энергетическое различие между конформерами ТПД невелико).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natta G., Porri L. // J. Polym. Sci. B. 1963, V. 1. No. 2. P. 67.
2. Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Пономаренко В.И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 733.
3. Natta G., Porri L., Corradini P., Zanini G., Ciampelli F. // J. Polym. Sci. 1961. V. 51. P. 463.
4. Natta G., Porri L., Carbonaro A. // Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. 1961. V. 31. No. 5. P. 189.
5. Porri L., Di Corato A., Natta G. // Eur. Polym. J. 1969. V. 5. No. 1. P. 1.
6. Соболева Т.В., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 4. С. 893.
7. Beebe D.H., Gordon C.E., Thudlum R.N., Throckmorton M.C., Hanlon T.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. No. 9. P. 2285.
8. Гавриленко И.Ф., Соколова В.Л., Стефановская Н.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1096.
9. Соколова В.Л., Гавриленко И.Ф., Тинякова Е.И., Кофман В.Л., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 350.
10. Рафиков С.Р., Козлов В.Г., Марина Н.Г., Монаков Ю.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 4. С. 871.
11. Hsieh H.L., Yeh G.H.C. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1986. V. 25. No. 3. P. 456.
12. Zachoval J., Krepelka J., Klimova V. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1972. V. 37. No. 10. P. 3271.
13. Муллагалиев И.Р., Марцина В.Г., Минченкова Н.Х., Монаков Ю.Б. М., 1988. 12 с. – Деп. в ВИНТИ 17.02.88, № 1296; РЖХим. 1988. 10C285.
14. Bijadoux K., Clement R., Jozefonvicz J., Neel J. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. No. 3. P. 189.
15. Herwick W., Zeiss H.H. // J. Org. Chem. 1958. V. 23. P. 1404.
16. Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Басов В.Н. // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
17. Нельсон К.В., Скрипова Л.С., Козлова Н.В. // Завод. лаб. 1963. Т. 29. № 6. С. 704.
18. Гуляева А.И., Поликаррова В.Ф., Ремиз З.К. // Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С.В. Лебедева. Л.: Госхимиздат, 1950. С. 192.
19. Ермаков Ю.И., Захаров В.А. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 3. С. 377.
20. Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci. Chem. A. 1975. V. 9. No. 1. P. 1.
21. Захарьян А.А., Фатеев О.В., Бондаренко Г.Н., Багдасарьян А.Х., Маковецкий К.Л., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 652.

Polymerization of *trans*- and *cis*-Isomers of 1,3-Pentadiene and Other Dienes with the Homogeneous Catalytic System $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}-iso\text{-}\text{Bu}_3\text{Al}$

A. A. Zakhar'yan, A. Kh. Bagdasar'yan, G. N. Bondarenko, and K. L. Makovetskii

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract — Polymerization of a number of conjugated dienes with the new homogeneous catalytic system $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}-iso\text{-}\text{Bu}_3\text{Al}$ has been studied. The polymers formed are characterized contain by low molecular masses and predominantly *trans*-1,4-units. Unlike other coordination catalysts, the catalytic system mentioned initiates polymerization of both 1,3-pentadiene isomers with similar rates. The kinetics of *trans*-pentadiene homopolymerization was studied and the number of active centers was estimated. Chain transfer to the monomer was shown to be the main termination reaction. Copolymerization of four pairs of dienes was carried out and copolymerization constants were calculated. A plausible scheme of stereoregulation in the polymerization of pentadiene isomers of both types with coordination catalysts is discussed.