

УДК 541.64:547.315.2

## МЕХАНИЗМ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ. НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ПРОБЛЕМЫ<sup>1</sup>

© 1994 г. Л. Порри\*, А. Джаруссо\*, Дж. Риччи\*\*

\*Отделение промышленной химии и химической инженерии Миланского политехнического института  
I-20133 Милан, пл. Леонардо да Винчи, 32,

\*\*Институт макромолекулярной химии  
I-20133 Милан, виа Бассини, 15, Италия

Поступила в редакцию 20.01.94 г.

Обсуждается механизм стереорегулирования при полимеризации диенов в присутствии катализаторов циглеровского типа. Рассмотрена структура каталитических центров, механизм внедрения мономера и его координации по связи аллил-металл, причины анти-син-изомеризации и образования цис-, транс- и 1,2-звеньев в полимере, особенности катализа полимеризации с образованием изо- и синдиотактических структур в полидиенах.

### ВВЕДЕНИЕ

Работы по полимеризации диенов-1,3 под влиянием катализаторов Циглера появились в 1954 г. вскоре после публикации работ, посвященных полимеризации  $\alpha$ -алканов. Первыми катализаторами, использованными для этой цели, были каталитические системы, состоящие из алюминий-алкилов и  $TiCl_4$  или  $TiCl_3$  [1, 2], которые ранее применялись для получения ПЭ и ПП. Впоследствии появилось большое число катализаторов, которые можно разделить на две основные группы – системы на основе алюминий-алкилов и соединений переходных металлов (например, V, Cr, Mo, Co, Ni, Nd) и системы на основе аллильных производных переходных металлов; эти системы включают аллильные производные, катализаторы, полученные по реакции аллильных производных с электронодонорами или кислотами Льюиса, и ионные аллильные комплексы.

По сравнению с другими инициаторами полимеризации сопряженных диенов катализаторы на основе переходных металлов обладают двумя уникальными свойствами: они приводят к образованию полимеров, состоящих из мономерных звеньев только одного типа (1,4-; 1,2-; 3,4-); образующиеся полимеры характеризуются высокой степенью конфигурационной упорядоченности звеньев, при этом центры пространственной изомерии (двойные связи, асимметричные или третичные атомы углерода) содержатся в мономерных звеньях.

Появление новых катализаторов радикально изменило область химии, посвященной полимеризации диенов-1,3. При полимеризации бутадиена были получены четыре высокостереорегуляруемых полимера, содержащие соответственно 1,4-транс-, 1,4-цис-, 1,2-изотактические и 1,2-синдиотактические звенья. В случае изопрена были получены два стереорегуляруемых полимера: 1,4-транс-полимер, аналогичный по структуре балате и гуттаперче, и 1,4-цис-полимер, практически аналогичный натуральному каучуку. Стереорегуляруемые полимеры были также получены при полимеризации мономеров общей формулы  $CH_2=CH-CH=CHR$  ( $R$  – алкильная группа) и при полимеризации различных дизамещенных бутадиенов, например,  $CH_2=C(Me)-CMe=CH_2$ ,  $CH_2=CH-CH=C(Me)_2$ ,  $CH_2=C(Me)-CH=CH(Me)$ ,  $CH(Me)=CH-CH=CH(Me)$ .

Кроме кристаллических полимеров, были получены аморфные полимеры различных типов. Среди них представляют интерес полимеры, содержащие только два типа мономерных звеньев в соотношении, близком к 1 : 1 (эквибиарные полимеры).

Выяснению механизма полимеризации диенов-1,3 под влиянием катализаторов на основе переходных металлов посвящено большое число работ. Несмотря на то, что в настоящее время выяснены еще не все аспекты механизма полимеризации, некоторые вопросы, связанные с этой проблемой, удалось решить, а в случае других – дать возможное объяснение.

По полимеризации диенов было опубликовано несколько обзоров [3]. В данной статье рассмотрены современные представления о механизме полимеризации мономеров этого класса, причем

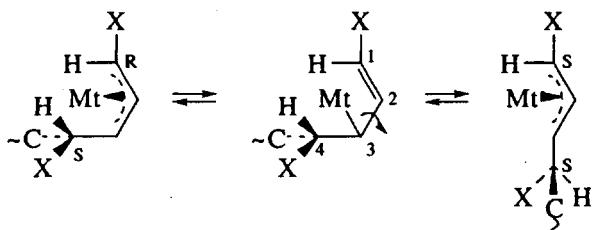
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Национального совета по исследованиям (Рим, Италия), Программа по тонкой химии II и Министерства по делам высшего образования и исследованиям по науке и технологиям (Рим, Италия).

особое внимание уделено факторам, влияющим на стереорегулирование полимеризации.

### Основные черты полимеризации диенов-1,3

Полимеризация сопряженных диенов под влиянием катализаторов на основе переходных металлов представляет собой процесс, протекающий через стадию внедрения, аналогично полимеризации олефинов на тех же катализаторах. Между полимеризацией олефинов и диенов-1,3 имеется два существенных отличия: 1) при полимеризации олефинов между переходным металлом катализатора и растущей цепью образуется  $\sigma$ -связь, в то время как при полимеризации диенов образуется связь аллильного типа; эта связь обладает рядом характерных черт, которые обусловливают особенности полимеризации диенов; 2) координация диена-1,3 с переходным металлом может осуществляться по *цис*- $\eta^4$ -, *транс*- $\eta^2$ - и *транс*- $\eta^4$ -типу.

$\eta^3$ -Бутенильная связь между растущей цепью и переходным металлом может существовать в двух изомерных формах, *син-* и *анти-*, которые находятся в равновесии



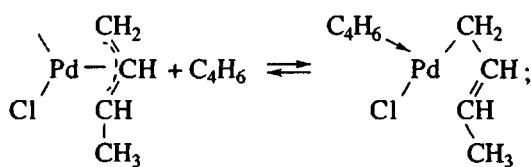
Другой характеристикой связи металл–бутенил является наличие у нее двух реакционных центров  $C_1$  и  $C_3$ . Как будет показано ниже, оба фактора являются существенными для стереорегулирования в процессе полимеризации.

Аллильная природа связи между переходным металлом катализатора и растущей цепью была установлена вскоре после того, как были получены первые результаты по использованию в качестве катализаторов аллильных производных переходных металлов, в частности никеля [4, 5]. Под действием этих систем  $\alpha$ -олефины образуют лишь олигомеры, а тот факт, что в случае диенов-1,3 они являются эффективными катализаторами полимеризации объясняется более высокой стабильностью связи Ni-аллил по сравнению с  $\sigma$ -связью Ni-C. Правильность этих выводов была позже доказана при исследовании методом ЯМР реакции между различными диенами и аллильными комплексами никеля. Российские авторы исследовали реакции между пердейтеробутадиеном и  $[(\eta^3-C_4H_7)NiI]_2$  и между бутадиеном и  $[(\eta^3-C_4H_7)NiI]_2$  методом ПМР. В этой работе было показано, что внедрение молекулы мономера протекает по связи Ni-аллил и что  $\eta^3$ -аллильная

связь образуется каждый раз снова после внедрения мономера [6, 7]. Эти выводы были впоследствии подтверждены при исследовании методом ЯМР реакции между бутадиеном и некоторыми ионными комплексами никеля  $[(\eta^3\text{-аллил})NiD_2]^+ [An]^-$  ( $D = Me_3CNC$ ,  $P(OPh)_3$ ,  $1/2COD$ ,  $SbPh_3$  и др.;  $An = PF_6$ ,  $BF_4$ ,  $CH_3C_6H_4SO_3$ ,  $B(O_2C_6H_4)_2$  и др. [8-11].

При полимеризации под действием комплексных катализитических систем, например катализаторов, состоящих из алюминийалкилов и соединений переходных металлов, реакция роста цепи методом ЯМР не исследовалась. Однако существует несколько косвенных доказательств, указывающих на то, что и в этих случаях между растущей цепью и переходным металлом катализатора образуется  $\pi$ -аллильная связь. Система  $AlEt_2Cl-H_2O-Co(AcAc)_2$  вызывает полимеризацию бутадиена и других диенов с образованием полимеров, содержащих в основном 1,4-*цис*-звенья; введение этилена в полимеризационную среду приводит к обрыву растущей цепи полимера. Внедрение этилена вызывает образование связи  $Co-CH_2-CH_2-$ , которая нестабильна при комнатной температуре [12, 13]. Система  $AlEt_2Cl-Ni(AcAc)_2$  инициирует полимеризацию бутадиена, хотя в случае этилена и пропилена этот катализатор приводит к образованию только димеров и тримеров [14]. При полимеризации этилена и пропилена  $ZnEt_2$  и  $H_2$  являются эффективными переносчиками цепи. Они используются в промышленности для регулирования ММ полимеров [15]. При полимеризации диенов в тех же условиях они гораздо менее эффективны [16]. Все эти факты согласуются с предположением о том, что при полимеризации диенов независимо от природы использованного катализатора растущая цепь связана с переходным металлом катализитического комплекса  $\eta^3$ -связью.

Более подробная информация о внедрении диена-1,3 по связи аллил–переходный металл была получена при исследовании методом ПМР реакции между бутадиеном и  $[(\eta^3-C_4H_7)PdCl]_2$  [17, 18]. В этом случае реакция внедрения бутадиена протекает медленно, что позволяет наблюдать ее указанным методом. На первой стадии происходит образование  $\eta^1$ -аллильной группы в результате координации одной или нескольких молекул мономера на переходном металле катализатора. Между  $\eta^1$ -аллильными и  $\eta^3$ -аллильными группами быстро устанавливается равновесие



подобные случаи установления равновесия в результате координации донора (в нашем случае

мономера) с комплексом переходный металл–аллил, хорошо известны в литературе [19, 20]. Вторая стадия представляет собой собственно процесс внедрения, протекающий, по-видимому, путем сдвига  $\eta^1$ -аллила к координированному мономеру. В данном случае  $\eta^1$ -аллил образуется очень быстро, в то время как процесс внедрения протекает гораздо медленнее.

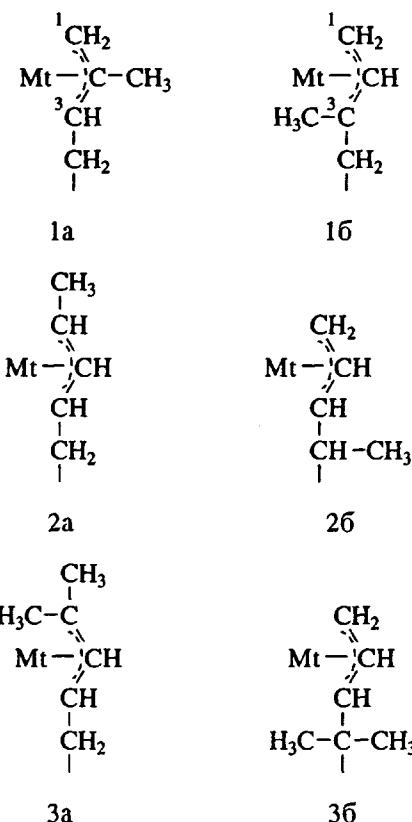
Образование  $\eta^1$ -аллильных групп не наблюдалось при исследовании методом ПМР реакции бутадиена с  $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{NiI}]_2$  или упомянутыми выше ионными комплексами никеля. Вероятно, это связано с тем, что в таких случаях стадия внедрения протекает настолько быстро, что  $\eta^1$ -аллильную группу наблюдать невозможно. Ниже будет показано, что скорость внедрения мономера оказывает некоторое влияние на стереохимию процесса полимеризации.

Хемоселективность полимеризации, т.е. образование 1,2-, а не 1,4-звеньев зависит от того, реагирует ли новая молекула мономера с атомами  $\text{C}_1$  или  $\text{C}_3$   $\eta^3$ -бутенильной группы (схема I). Как *син*-, так и *анти*-бутенильные группы могут приводить к образованию 1,2- или 1,4-звеньев. Факторы, которые определяют протекание реакции с  $\text{C}_1$  или  $\text{C}_3$  атомами углерода, будут рассмотрены ниже.

При полимеризации диенов региоселективность имеет иной характер, чем при полимеризации олефинов. В принципе для 1,2-звена бутадиена возможны два варианта внедрения: 1,2-,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$  или 2,1-,  $-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2-$ . Эта же ситуация наблюдается и в случае 1,2- и 3,4-звеньев, полученных при полимеризации других мономеров. Если 1,2-звено образуется в соответствии со схемой I, то возможно образование только  $-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2-$  звеньев, формально являющихся результатом 2,1-внедрения.

Что касается региоселективности при 1,4-полимеризации, то в случае несимметричных мономеров, таких как изопрен, пентадиен-1,3, 4-метилпентадиен-1,3, возможно 1,4- или 4,1-внед-

рение. Если симметричные мономеры могут приводить к образованию бутенильной группы только одного вида, то в случае несимметричных мономеров могут образоваться две различные  $\eta^3$ -бутенильные группы. Формулы 1 - 3 изображают  $\eta^3$ -бутенильные группы, которые можно получить соответственно из изопрена, пентадиена-1,3 и 4-метилпентадиена-1,3.



Каждая из этих групп может существовать в *син*- (как это изображено выше) или *анти*-форме. При реакции новой молекулы мономера с атомами  $\text{C}_1$  комплексов 1a - 3a образуются звенья, отличные от тех, которые образуются при реакции комплексов 16 - 36. Например, комплексы 1a и 16 образу-

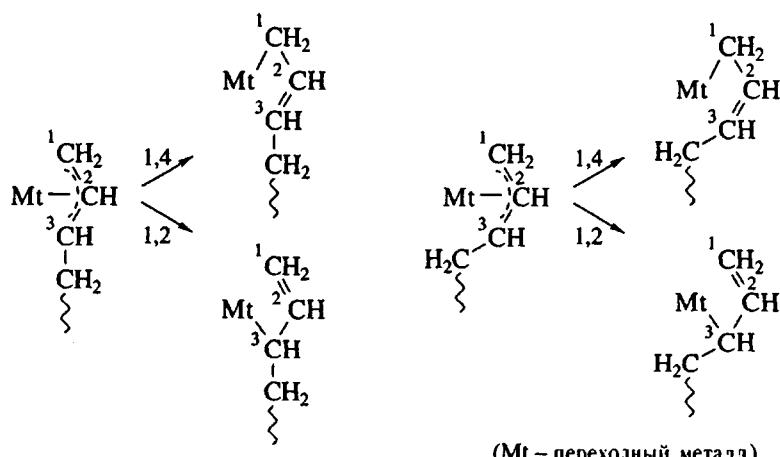


Схема I

ют соответственно звенья  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2-$ , которые формально являются продуктами 1,4- и 4,1-внедрения. По этой причине региоселективность зависит от типа образующейся  $\eta^3$ -бутенильной группы.

Образование бутенильной группы того или иного типа зависит в основном от природы и положения в ней заместителей.

Методом ПМР было показано, какого типа бутенильные группы образуются при реакции некоторых несимметрических мономеров с  $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{NiI}]_2$ . Изопрен дает продукт внедрения, состоящий из ~90% комплекса 1а и ~10% комплекса 1б. Соответственно пентадиен-1,3 и 4-метилпентадиен-1,3 образуют только комплексы 2а и 3а [7]. В случае, когда полимеризация проводится под действием катализаторов, которые не позволяют провести исследование методом ЯМР, информацию о структуре бутенильной группы можно получить на основе данных о структуре звеньев полимера, отличных от 1,4-звеньев. Например, при полимеризации изопрена комплекс 1а образует 3,4-звено,  $-\text{CH}(\text{CMe}=\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$ , в то время как комплекс 1б способствует образованию 1,2-звена,  $-\text{CH}_2-\text{CMe}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$ . Полимеризация изопрена под действием большинства обычных катализаторов приводит к полимерам, которые кроме 1,4-содержат только 3,4-звенья. Лишь под действием некоторых катализитических систем (например,  $\text{PhMgBrCoF}_2$ -ГМФА) были получены полимеры, содержащие винильные группы [21]. Это означает, что структура 1а является превалиру-

ющей, если не единственной, при полимеризации под влиянием большинства катализаторов, что согласуется с результатами исследования методом ЯМР реакции изопрена с  $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{NiI}]_2$ . Подобным образом при полимеризации пентадиена-1,3 комплекс 2а образует 1,2-звено,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CHMe})-\text{CH}_2-$ , в то время как комплекс 2б дает 3,4-звено,  $-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{Me})-$ . Полимеры, полученные при полимеризации пентадиена под действием большинства катализитических систем, содержат кроме 1,4- практически только 1,2-звенья [22, 23]. Следовательно, структура 2а является преобладающей или даже единственной структурой бутенильной группы. 4-Метилпентадиен-1,3 образует полимер, состоящий только из 1,2-звеньев  $-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CMe}_2)-\text{CH}_2-$  [23 - 25]. Это свидетельствует о том, что бутенильная группа, образовавшаяся из этого мономера, имеет структуру 3а, так как только эта группа способна образовывать 1,2-звенья.

#### Взаимосвязь 1,4-цис- и 1,4-транс-полимеризации

Довольно давно стало понятным, что образование цис- и транс-звеньев при полимеризации диенов связано с анти-син-изомеризацией  $\eta^3$ -бутенильной группы. При исследовании полимеризации изопрена под влиянием аллильных комплексов никеля наблюдалась как анти-, так и син-форма [7]. Сейчас является общепризнанным тот факт, что структура бутенильной группы зависит от типа координации мономера

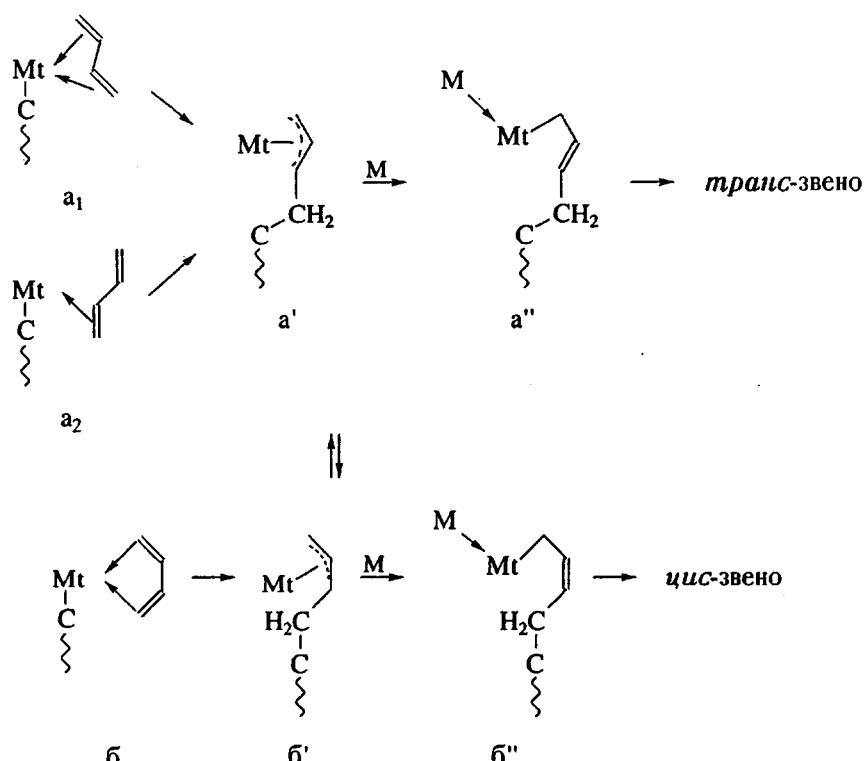


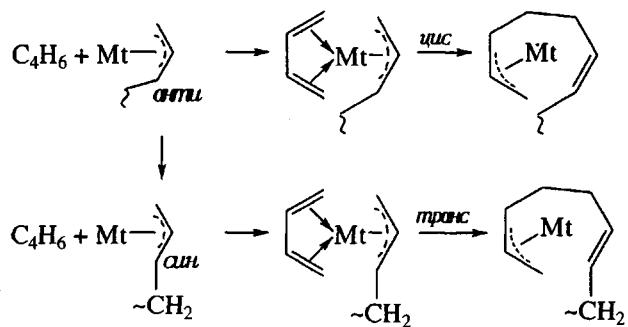
Схема II

Антибутенильная группа образуется в том случае, когда входящая молекула мономера координируется в  $\eta^4$ -*цикло*-форме. В принципе возникновение *син*-бутенильной группы может быть связано как с  $\eta^2$ -*транс*- или  $\eta^4$ -*транс*-координацией мономера, так и с *анти-син*-изомеризацией аллильной группы.  $\eta^4$ -*Транс*-координацию диена наблюдали в комплексах Zr [26 - 28], Hf [29, 30] и Mo [31, 32]. Нельзя исключить, что такая координация диена реализуется при полимеризации под действием некоторых катализаторов на основе переходных металлов, хотя экспериментально это пока не подтверждено. Координацию только одной двойной связью наблюдали при исследовании методом ЯМР полимеризации бутадиена под влиянием ионных комплексов Ni. Было показано, что при этом образуются 1,4-*транс*-звенья [8 - 11].

Имеется ряд свидетельств в пользу того, что 1,4-*транс*-звенья могут возникать в результате *анти-син*-изомеризации. Хорошо известно, что *анти*- и *син*-формы находятся в равновесии и что когда у C<sub>2</sub> атома бутенильной группы нет объемного заместителя, это равновесие при комнатной температуре полностью сдвинуто в сторону более стабильной *син*-формы [3]. Было показано, что при полимеризации мономеров CH<sub>2</sub>=CR-CH=CH<sub>2</sub> (R = Me, Et, *изо*-Pr, *трет*-Bu) под действием [(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)NiI]<sub>2</sub> [7], а также при полимеризации бутадиена под действием ионных комплексов Ni *син*-бутенильная группа образуется путем *анти-син*-изомеризации [33]. Ниже приводятся некоторые примеры, иллюстрирующие образование *транс*-звеньев путем *анти-син*-изомеризации.

1. Системы AlEt<sub>2</sub>Cl-Co(AcAc)<sub>2</sub> и AlEt<sub>2</sub>Cl-Nd(OCOR)<sub>3</sub>-Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> являются эффективными катализаторами полимеризации гексадиена-2,4. При полимеризации бутадиена, изопрена и пентадиена эти системы приводят к образованию преимущественно *цикло*-структур, тогда как гексадиен-2,4 образует в основном *транс*-полимер с незначительным содержанием 1,2-звеньев. Получение *транс*-полимера объясняли *анти-син*-изомеризацией [34, 35]. Полимеризация гексадиена-2,4 протекает гораздо медленнее, чем полимеризация бутадиена, изопрена и пентадиена из-за стерического влияния метильных групп. В случае медленной стадии внедрения мономера *анти-син*-изомеризация может произойти до того, как реализуется внедрение, следствием чего будет образование *транс*-звена. Подобное объяснение подтверждается данными по сополимеризации бутадиена с гексадиеном под действием Co- или Nd-катализаторов. В сополимерах, содержащих большое количество бутадиена, звенья гексадиена, изолированные между звеньями бутадиена, имеют *цикло*-

структуру [36]. Такой результат можно объяснить следующим образом. Внедрение бутадиена в концевое гексадиеновое звено протекает с большей скоростью, чем внедрение в это же звено гексадиена и быстрее, чем происходит *анти-син*-изомеризация. Таким образом, образование *транс*-*цикло*-звеньев, по-видимому, контролируется соотношением скоростей двух процессов: внедрения новой молекулы мономера в аллильную группу и изомеризации *анти*-аллильной группы в более стабильную *син*-форму. В соответствии со схемой



в том случае, когда внедрение протекает быстрее, чем изомеризация, образуется *цикло*-звено, в противном случае происходит изомеризация с последующим образованием *транс*-звена.

2. Уменьшение содержания *цикло*-звеньев в полимере и одновременное увеличение количества *транс*-звеньев наблюдали при полимеризации бутадиена под действием некоторых Ti-, Ni- и Co-систем при очень низкой концентрации мономера [37, 38]. Это явление также можно объяснить *анти-син*-изомеризацией η<sup>3</sup>-бутенильной группы: при низкой концентрации мономера скорость внедрения мономера настолько мала, что бутенильная группа может успеть изомеризоваться в *син*-форму до того, как произойдет внедрение мономера.

3. Некоторые катализаторы дают полизопрен с высоким содержанием *цикло*-звеньев, в то время как при полимеризации бутадиена они образуют полимеры с более низким содержанием *цикло*-структур. Например, с использованием системы AlEt<sub>3</sub>-TiCl<sub>4</sub> получают полизопрен, содержащий 96% *цикло*-звеньев и полибутидан с ~65% *цикло*-звеньев [3]. Катализатор метилалюмоксан-V(AcAc)<sub>3</sub> при комнатной температуре вызывает образование полизопрена, содержащего около 60% *цикло*- и 40% *транс*-звеньев, в то время как получаемый на этом катализаторе полибутидан содержит практически 100% *транс*-звеньев [39]. Эти различия являются следствием *анти-син*-изомеризации: изопрен образует бутенильную группу, содержащую метильный заместитель у C<sub>2</sub> атома

углерода, и его изомеризация протекает медленнее, чем изомеризация группы, образовавшейся из бутадиена. Поэтому полимер изопрена имеет более высокое содержание *цис*-звеньев.

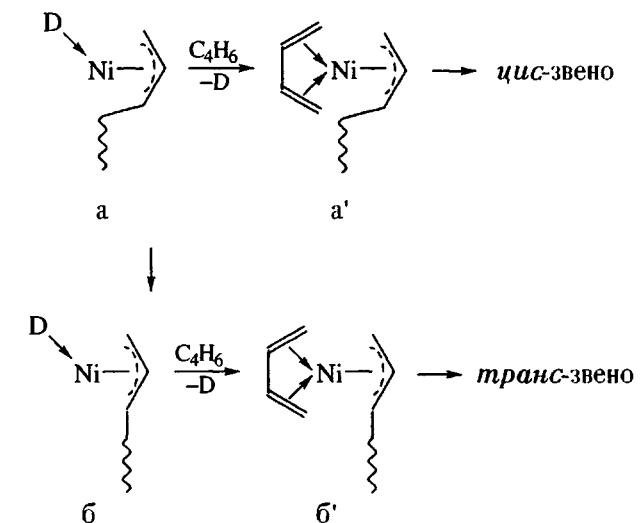
Существуют, по-видимому, и другие случаи, когда *транс*-звенья возникают путем *анти-син*-изомеризации. Например, некоторые ванадиевые системы приводят к образованию *транс*-полибутидиена [40] и сополимеров бутадиена с олефинами [41], в которых все бутадиеновые звенья имеют 1,4-*транс*-структуру. Такая конфигурация звеньев является, по-видимому, результатом изомеризации бутенильной группы.

При введении электронодоноров в катализические системы, которые вызывают *цис*-полимеризацию бутадиена, обычно наблюдается изменение стереоспецифичности. Например,  $[(\eta^3\text{-аллил})\text{NiOCOCF}_3]_2$ , дающий полибутидиен с содержанием *цис*-звеньев 97%, при добавлении  $\text{P}(\text{OPh})_3$  инициирует образование *транс*-полимера [42]. Это изменение стереоспецифичности, вероятно, объясняется тем, что электронодонор занимает одно из координационных мест, заставляя мономер координироваться в  $\eta^2\text{-транс}$ -форме (путь  $a \rightarrow a' \rightarrow a''$ , схема II).

Стоит упомянуть полибутидиены, состоящие почти целиком из 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев в соотношении, близком к 1 : 1 (эквибиарные *цис-транс*-полибутидиены). Эти полимеры были синтезированы с использованием в качестве катализаторов некоторых аллильных комплексов никеля, таких как аллиникельтрифторацетат в присутствии различных лигандов (трифтормукусная кислота, бензол, *o*-дихлорбензол) [43 - 45] или аллиникель-*n*-толуолсульфонат [46].

Указанные выше катализаторы приводят к образованию эквибиарного *цис-транс*-полибутидиена только в очень специфических условиях. По данным ЯМР, *цис*- и *транс*-звенья статистически распределены вдоль цепи [47 - 50], что согласуется с данными рентгеноструктурных исследований, показавших аморфность этих полимеров. В настоящее время механизм образования эквибиарного *цис-транс*-полибутидиена еще не ясен. Возможное объяснение приведенного факта можно найти в том, что *транс*-звенья в этих полимерах возникают в результате *анти-син*-изомеризации. Эквибиарные *цис-транс*-полибутидиены получают в ароматических растворителях или в присутствии второго компонента, такого как трифтормукусная кислота. Возможно существует конкурирующее равновесие между мономером и

растворителем или вторым компонентом  $D$ , как это показано ниже.



Комплекс  $a$  может претерпевать *анти-син*-изомеризацию с возможным образованием *транс*-звена по пути  $a \rightarrow b \rightarrow b'$ . Согласно этой схеме, соотношение *цис-транс*-звеньев зависит от молярного соотношения комплексов  $a$  и  $b$ , которое в свою очередь зависит от ряда таких факторов, как концентрация  $\text{C}_4\text{H}_6$  и  $D$ , скорость *анти-син*-изомеризации и температура. Эта гипотеза объясняет образование эквибиарных полимеров в очень специфических условиях, а также влияние растворителя на распределение *цис*- и *транс*-звеньев [51].

#### Взаимосвязь 1,2- и 1,4-полимеризации

Как было указано выше,  $\eta^3$ -бутенильная группа в *син*- или *анти*-форме имеет два реакционных центра  $C_1$  и  $C_3$ . Предпочтительное образование 1,2-, а не 1,4-звеньев зависит от того, реагирует ли новая молекула мономера по  $C_1$ , а не по  $C_3$  атому аллильной группы (схема I).

В определении того, какой атом углерода,  $C_1$  или  $C_3$  будет реакционноспособным, играют роль различные факторы, наиболее важными из которых являются следующие: присутствие заместителей у  $C_1$  и  $C_3$  атомов, что может сделать один атом углерода более реакционноспособным, чем другой; тип координации мономера; структурные характеристики катализитического комплекса.

На основании этих представлений можно предложить возможный механизм образования наиболее обычных полимеров диенов, содержащих 1,2- или смешанную 1,2-/1,4-структуру.

#### Полибутидиены

Различные катализаторы на основе Ti, V, Cr, Mo, Fe приводят к образованию полибутидиенов, имеющих 1,2- или 1,2-/1,4-структуру [52].

Интересно отметить, что в этих системах почти все 1,4-звенья имеют 1,4-*цис*-структуру. Это означает, что в данном случае 1,2-звенья образуются из того же состояния, что приводит к возникновению 1,4-*цис*-звеньев, т.е. из *анти*-структур аллильной группы и  $\eta^4$ -*цис*-координации мономера. Позднее такое предположение было подтверждено тем фактом, что 1,2-полибутадиен может быть получен под влиянием комплекса  $(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Co}$  [53].

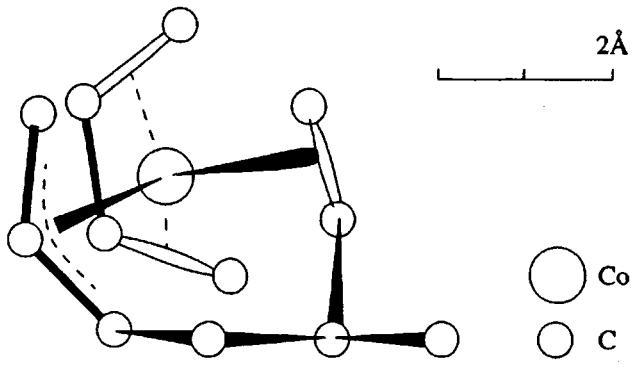


Схема III

В этом комплексе, структура которого была определена рентгенографически аллильное звено имеет *анти*-структуру, а молекула  $\text{C}_4\text{H}_6$  координирована в  $\eta^4$ -*цис*-форме [54]. Формирование 1,2-полибутадиена вероятно определяется тем, что один из концевых атомов углерода координированной молекулы мономера находится на расстоянии длины связи от атома  $\text{C}_3$  аллильной группы, тогда как другой атом расположен достаточно далеко от  $\text{C}_1$  атома углерода.

Описанный комплекс Со приводит к образованию полимера, содержащего более 99% 1,2-звеньев, в то время как другие катализитические системы дают полимеры, которые наряду с 1,2-звеньями содержат небольшое количество 1,4-*цис*-звеньев [52]. Здесь ситуация более гибкая, чем в случае комплекса Со: новая молекула мономера, которая является  $\eta^4$ -*цис*-координированной, может реагировать и по  $\text{C}_1$  атому бутенильной группы.

Некоторые катализитические системы, например,  $\text{AlEt}_3\text{-Co}(\text{AcAc})_3\text{-H}_2\text{O}$  [55],  $\text{AlR}_3\text{-MoCl}_3(\text{OR})_2$ ,  $\text{AlEt}_3\text{-MoCl}_5$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl-MoCl}_5$  [56],  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3\text{-Fe}(\text{AcAc})_3\text{-1,10-фенантролин}$  [57] вызывают образование полимеров, состоящих из 1,4-*цис*- и 1,2-звеньев практически в соотношении 1 : 1, при почти полном отсутствии *транс*-звеньев. При полимеризации под действием этих систем новая молекула мономера реагирует с одинаковой вероятностью как с  $\text{C}_1$ , так и с  $\text{C}_3$  аттом аллильной группы, приводя таким образом к образованию эквибиарного *цис*-1,2-полибутадиена.

1,2-Полибутадиен, вероятно, может также получаться по другому механизму, хотя мы полагаем, что механизм, приведенный выше, весьма ве-

роятен и при образовании 1,2-полибутадиена, содержащего незначительное количество 1,4-*цис*-звеньев.

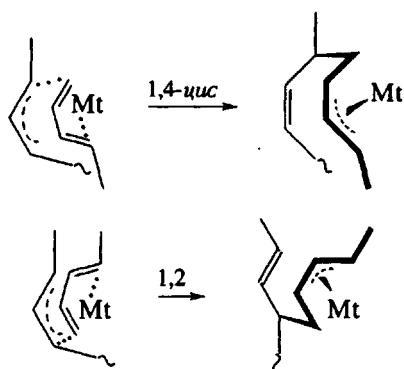
### 1,2-Полипентадиен-1,3

Описано два типа полимеров, состоящих почти исключительно из 1,2-звеньев. В одном из них, который был получен из (*E*)-изомера, все двойные связи в боковых группах имеют *транс*-структуру (1,2-*транс*-полипентадиен). В другом, полученном из (*Z*)-изомера, все двойные связи имеют *цис*-структуру (1,2-*цис*-полипентадиен). Полипентадиены, содержащие смешанную *цис*-1,4-/1,2- или *транс*-1,4-/1,2-структуру были получены из (*E*)-изомера.

1,2-Поли[*(E)*-пентадиен] был получен под влиянием Со катализаторов в алифатических растворителях [58]. Этот синтез не был подробно изучен и не было предложено механизма образования этого полимера. Недавно 1,2-поли[*(Z)*-пентадиен] был синтезирован в присутствии катализатора  $\text{CpTiCl}_3$ /метилалюмоксан. Эта система дает 1,4-*цис*-полимер при комнатной температуре [25], тогда как при температуре ниже 0°C образуется полимер с 1,2-синдиотактической структурой [59]. Как будет показано ниже, образование 1,2-полимера можно объяснить, исходя из предположения, что мономер координируется только одной двойной связью и что по стерическим соображениям он реагирует с  $\text{C}_3$ , а не  $\text{C}_1$  аттом аллильной группы.

Полимеры, состоящие из 1,4-*цис*- и 1,2-структур были получены из (*E*)-пентадиена под действием различных катализаторов. Так, система  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOR})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$  приводит к образованию полимеров, состоящих преимущественно из *цис*-звеньев при незначительном содержании 1,2-звеньев. Доля 1,2-звеньев увеличивается с повышением температуры полимеризации: при -20°C она составляет ~5%, при +20°C она достигает 20% [22]. Система  $\text{CpTiCl}_3$ /метилалюмоксан полимеризует (*E*)-пентадиен с образованием полимеров, которые содержат преимущественно 1,2-звенья наряду с небольшим количеством 1,4-*цис*-звеньев [23]. "Титановые" и "неодимовые" полимеры, вероятно, формируются на основе *анти*-структур бутенильной группы и при  $\eta^4$ -*цис*-координации мономера. Возможно следующее объяснение механизма образования 1,2-звеньев при действии подобных катализаторов. При внедрении по связи  $\text{M}-\text{C}$  ( $\text{M}$  – переходный металл) пентадиен может давать бутенильные группы двух типов: типа 2а, из которой получаются 1,4- и 1,2-звенья, и типа 2б, приводящей к 1,4- и 3,4-звеньям. 3,4-Звенья (винильные группы) не наблюдаются в полимерах, полученных под влиянием Nd- и Ti-систем. Это означает, что только бутенильная группа 2а образуется при

полимеризации под влиянием этих систем, по-видимому, потому, что она энергетически значительно более выгодна. Пентадиен имеет две прохиральные плоскости и подход мономера к активному центру со стороны одной или другой плоскости может приводить к 1,4- или 1,2-звену. Ниже представлена схема образования полимера с 1,4-*цис*-/1,2-структурой под влиянием Nd- или Ti-катализатора [23].



Система  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{V}(\text{AcAc})_3$  образует полибутадиены, содержащие 1,4-*транс*- и 1,2-звенья практически в одинаковом количестве [52]. Механизм формирования этих полимеров аналогичен приведенному выше, за исключением того, что стадия внедрения мономера предшествует *анти-син*-изомеризация бутенильной группы.

#### Поли(4-метилпентадиен-1,3)

4-Метилпентадиен-1,3 был заполимеризован под влиянием некоторых гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов [23 - 25].

Были получены полимеры, состоящие только из 1,2-звеньев, что можно объяснить меньшей реакционной способностью атома  $C_1$  в бутенильной группе 3а, полученной из этого мономера, по сравнению с атомом  $C_3$  из-за наличия двух метильных групп. Влияние различной активности  $C_1$  и  $C_3$  атомов углерода на образование 1,2 - 1,4-звеньев видно из табл. 1, где приводятся данные по структуре полимеров, полученных под влиянием катализатора  $\text{CpTiCl}_3$ /метилалюмоксан при полимеризации различных мономеров. Бутадиен и 2-метилпентадиен образуют преимущественно 1,4-полимеры, в то время как 4-метилпентадиен дает полимеры, состоящие почти исключительно из 1,2-звеньев.

#### Изотактические и синдиотактические полимеры диенов

При полимеризации сопряженных диенов были получены различные полимеры, имеющие изотактическую или синдиотактическую струк-

туру (табл. 2). Механизм образования этих полимеров довольно сложен. В случае изо- и синдиотактической полимеризации  $\alpha$ -олефинов использование растворимых металлоценовых катализаторов хорошо известной структуры позволило установить, что стереорегулирование определяется хиральностью активного центра.

При полимеризации диенов наблюдаемая картина является более сложной по двум причинам: а) диен-1,3 может координироваться с переходным металлом различным образом, образуя  $\eta^4$ -*цис*-,  $\eta^2$ -*транс*- и  $\eta^4$ -*транс*-формы; б) входящая молекула мономера может реагировать как по  $C_1$ , так и по  $C_3$  атому аллильной группы с образованием соответственно 1,4- и 1,2-звеньев.

Наш подход к интерпретации механизма образования полимеров, представленных в табл. 2, основан на следующих положениях.  $\eta^3$ -Бутенильная группа (*син* или *анти*) является хиральной независимо от того, какие заместители находятся у атомов углерода: ниже изображены энантиомерные

Таблица 1. Полимеризация диенов-1,3 под действием  $\text{CpTiCl}_3$ -метилалюмоксан\* [23]

Мономер	$T^\circ, \text{C}$	Содержание звеньев в полимере, %		
		1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
Бутадиен-1,3	+20	79		21
2,3-Диметилбутадиен-1,3	+20	$\geq 98$		
(E)-Пентадиен-1,3	+20	43		57
(E)-Пентадиен-1,3	-18	40		60
(Z)-Пентадиен-1,3	+20	$\geq 98$		
(Z)-Пентадиен-1,3	-18			$\geq 98^{**}$
(E)-2-Метилбутадиен-1,3	+20	$\geq 95^{***}$		
(E)-2-Метилбутадиен-1,3	-18	$\geq 95^{***}$		
3-Метилбутадиен-1,3	-18	50		50
4-Метилбутадиен-1,3	+20			$\geq 98^{**}$
4-Метилбутадиен-1,3	-18			$\geq 98^{**}$
Гексадиен-1,3	-18	55	45	
(E, E)-Гексадиен-1,3	-18		30	70

\* В толуоле.

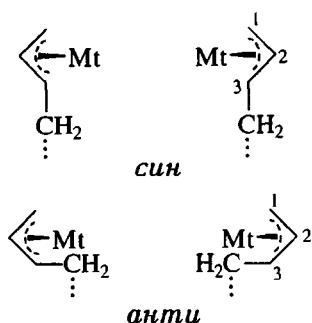
\*\* Синдиотактическая структура по данным ЯМР.

\*\*\* Изотактическая структура по данным ЯМР.

Таблица 2. Изотактические и синдиотактические полимеры диенов-1,3

Мономер	Структура полимера	Катализатор	Литература
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	1,2-изотактическая 1,2-синдиотактическая	$\text{AlEt}_3$ -соединение Cr $\text{AlR}_3\text{-Ti}(\text{OR})_4$ , $\text{AlR}_3\text{-V}(\text{AcAc})_3$ $\text{AlR}_3\text{-Co}(\text{AcAc})_3\text{-CS}_2$ $(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Co}$	[67] [65, 72] [70, 71] [70, 53]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	1,4-транс-изотактическая 1,4-цик-изотактическая 1,4-цик-синдиотактическая 1,2-синдиотактическая	$\text{AlR}_3\text{-TiCl}_3$ ( $\alpha$ или $\gamma$ ); $\text{AlR}_3\text{-VCl}_3$ $\text{AlR}_3\text{-Ti}(\text{OR})_4$ $\text{AlR}_2\text{Cl-Nd}(\text{OCOR})_3\text{-Al}(i\text{-Bu}_3)$ $\text{AlR}_2\text{Cl-Co}(\text{AcAc})_2\text{-H}_2\text{O}$ $\text{AlEt}_3\text{-Ni}(\text{OCOR})_2\text{-BF}_3$ -фенолят $\text{AlEt}_2\text{Cl-Co}(\text{AcAc})_2$ -гептан	[2, 73] [60] [22, 76] [58] [77] [58]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{Me} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$	1,4-транс-изотактическая 1,4-цик- 1,2-синдиотактическая	$\text{AlR}_3\text{-TiCl}_3$ ( $\alpha$ или $\gamma$ ) $\text{AlR}_3\text{-VCl}_3$ метилалюмоксан/ $\text{CpTiCl}_3$ ( $T$ комн.) метилалюмоксан/ $\text{CpTiCl}_3$ ( $T$ 0°C)	[2, 73] [25] [59]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CHR} \end{array}$	1,4-цик-изотактическая (R=Et, Pr, изо-Pr, Bu, изо-Bu, втор-Bu; (Z)-, (E)-изомеры) 1,2-изотактическая (R=изо-Pr, изо-Bu; (Z)-изомеры)	$\text{AlEt}_3\text{-VCl}_3$ $\text{AlEt}_3\text{-VCl}_3$	[78] [78]
$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	1,4-транс-треодиизотактическая	$\text{AlR}_2\text{Cl-Co}(\text{AcAc})_2$ $\text{AlR}_2\text{Cl-Nd}(\text{OCOR})_3\text{-Al}(i\text{-Bu}_3)$	[34] [35]
$\begin{array}{c} \text{D} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	1,4-транс-эрритродиизотактическая	$\text{AlEt}_3\text{-VCl}_3$	[75]
$\begin{array}{c} \text{D} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	1,4-транс-треодиизотактическая 1,4-цик-треодисиндиотактическая 1,4-цик-эрритродиизотактическая	$\text{AlEt}_3\text{-VCl}_3$ $\text{AlR}_2\text{Cl-Co}(\text{AcAc})_2\text{-H}_2\text{O}$ $\text{AlR}_2\text{Cl-Nd}(\text{OCOR})_3\text{-Al}(i\text{-Bu}_3)$	[74, 75] [61, 74, 75] [74]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}=\text{C} \\   \\ \text{Me} \\   \\ \text{Me} \end{array}$	1,2-изотактическая 1,2-синдиотактическая	$\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ метилалюмоксан-Ti(бензил) <sub>4</sub>	[24] [68]

формы  $\eta^3$ -бутенильной группы, полученной из бутадиена – самого простого из группы диенов-1,3.



Внедрение новой молекулы мономера приводит к образованию бутенильной группы, которая в зависимости от ориентации входящей молекулы мономера относительно последнего заполимеризованного звена имеет ту же или противоположную хиральность, что и предшествующая группа. При формировании 1,4-цик-изотактических и 1,4-цик-синдиотактических полимеров, мономер координируется в  $\eta^4$ -цик-форме. Если допустить цик-внедрение мономера, то легко устанавливается ориентация мономера, приводящая к возникновению изо- или синдиотактической конфигурации. При образовании 1,4-транс- или

1,2-стереорегулярных полимеров тип координации мономера установить не так просто. 1,4-*Транс*-полимер может в принципе получаться не только при  $\eta^2$ -*транс*- или  $\eta^4$ -*транс*-координации, но также и при  $\eta^4$ -*цис*-координации мономера по пути  $b \rightarrow b' \rightarrow a' \rightarrow a''$  (схема II). Аналогично этому 1,2-звено может возникать из *син*- или *анти*-формы бутенильной группы. Однако при формировании 1,4-*транс*- или 1,2-стереорегулярных полимеров, некоторую информацию о типе координации мономера можно получить на основании данных о структуре полимеров, полученных при полимеризации различных мономеров с использованием одного и того же катализатора. Если тип координации мономера известен, можно установить, какая из ориентаций мономера образует изо- или синдиотактическую конфигурацию. Ниже излагаются современные представления о механизме образования некоторых полимеров, приведенных в табл. 2.

#### 1,4-*Цис*-изотактические и синдиотактические полимеры

Механизм образования указанных полимеров был исследован подробно [3, 62, 66]. Эти полимеры образуются при  $\eta^4$ -*цис*-координации мономера и из *анти*-структуры бутенильной группы. Мономер может ориентироваться двумя способами относительно последнего заполимеризовавшегося звена (в соединениях а и б бутенильная группа расположена ниже плоскости рисунка, вновь поступающая молекула мономера находится выше этой плоскости, а Mt расположен в плоскости рисунка).

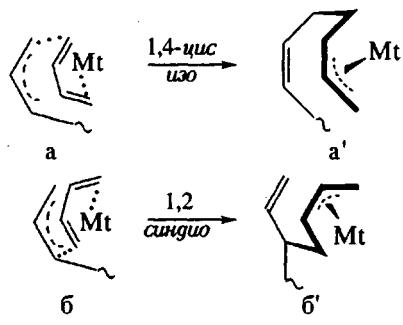


Схема IV

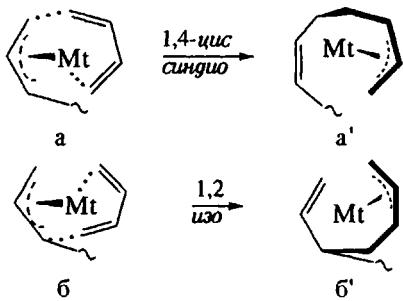


Схема V

При такой ориентации, какая изображена на схеме IV, реакция нового мономера по атому C<sub>1</sub>

бутенильной группы после внедрения приводит к формированию 1,4-*цис*-звена с одновременным образованием новой бутенильной группы с той же хиральностью, что и предыдущая. Следовательно, образуется 1,4-*цис*-изотактическая диада. При ориентации, изображенной на схеме V, реакция нового мономера по атому C<sub>1</sub> также приведет к возникновению 1,4-*цис*-звена, но образующаяся бутенильная группа имеет хиральность, противоположную хиральности предыдущего звена: образуется 1,4-*цис*-синдиотактическая диада.

Аналогичным образом, по-видимому, происходит образование 1,4-*цис*-изотактических полимеров из пентадиена-1,3 под действием Ti- и Nd-катализаторов [22, 60] и 1,4-*цис*-синдиотактических полимеров в присутствии Со-катализаторов [58]. Подобная интерпретация подтверждается данными, полученными с дейтерированым мономером (*E, E*)-1-<sup>2</sup>H-пентадиеном-1,3. В случае Ti и Nd катализаторов это приводит к эритро-1,4-*цис*-изотактическому, а в случае Со катализаторов - к трео-1,4-*цис*-синдиотактическому полимеру [61, 62]. Как раз эти структуры и можно ожидать, исходя из схем IV и V (путь а → а'). По-видимому, таким же образом происходит образование 1,4-*цис*-изотактического полимера из 2-метилпентадиена-1,3 под действием катализатора CpTiCl<sub>3</sub>/метилалюмоксан [23].

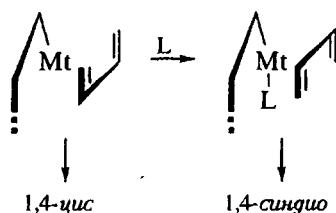
Фактором, определяющим тип ориентации мономера, показанный на схеме IV, по-видимому, является присутствие связанных с переходным металлом лигандов. В литературе есть несколько примеров аллил-диеновых комплексов, в которых диен и аллильная группа расположены так, как показано на схеме IV например, ( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)Co(PPh<sub>3</sub>) [63] и CpTi( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) [64]. Напротив, если лиганд у переходного металла отсутствует, новая молекула мономера и бутенильная группа располагаются в соответствии со схемой V, где стерическое взаимодействие между этими двумя группами сведено к минимуму. Подобная ситуация наблюдается в случае некоторых Со- и Ni-катализаторов, таких как AlEt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Co(AcAc)<sub>2</sub>, AlEt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ni(AcAc)<sub>2</sub> и ионных Ni-катализаторов типа [(аллил)(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Ni]<sup>+</sup>[An]<sup>-</sup> (An = PF<sub>6</sub>, BPh<sub>4</sub> и т.д.) [8 - 11].

#### 1,2-Изотактический и синдиотактический полибутадиен

Образование этих полимеров можно объяснить на основе схем IV и V. Если входящая молекула мономера реагирует по C<sub>3</sub> атому бутенильной группы, то формируется 1,2-звено. Легко видеть, что новая бутенильная группа, образовавшаяся из структуры, изображенной на схеме IV, будет иметь хиральность, противоположную хиральности предыдущей группы, в то время как группа, образовавшаяся из структуры, приведенной на

схеме IV, будет давать ту же самую хиральность. Следовательно, ориентация, изображенная на схеме IV, приведет к 1,2-синдиотактическому полимеру, а приведенная на схеме V, будет формировать 1,2-изотактический полимер. Справедливость механизма образования 1,2-синдиотактического полибутадиена (схема IV) подтверждается тем фактом, что комплекс  $(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Co}$  способен полимеризовать бутадиен в полимер с высокой степенью синдиотактичности [53]. В этом комплексе (схема III) взаимное расположение координированного мономера и бутенильной группы очень близко к изображенному на схеме IV. При структуре такого типа незначительное изменение в положении входящей молекулы мономера относительно бутенильной группы может вызывать предпочтительное образование мономерных звеньев одного типа. Природа самого мономера может влиять на структуру полимера. Система  $\text{AlR}_3\text{-Ti}(\text{OR})_4$  дает полибутадиен преимущественно 1,2-синдиотактической структуры [65], в то время как образующийся под действием этого катализатора полипентадиен-1,3 имеет преимущественно *цис*-изотактическую структуру [60]. Эти результаты можно интерпретировать на основе схемы IV при допущении, что в случае пентадиена присутствие метильных групп в последнем заполимеризовавшемся звене и входящей молекуле мономера несколько изменяет их относительное расположение, приводя к преимущественному образованию *цис*-звеньев.

Как говорилось выше, фактором, определяющим образование структуры, изображенной на схеме IV, по нашему мнению, является присутствие одного или нескольких лигандов, связанных с переходным металлом катализитического комплекса. Следующие данные подтверждают это предположение. Система  $\text{AlEt}_2\text{Cl}\text{-H}_2\text{O}\text{-Co(OCOR)}_2$  приводит к образованию 1,4-*цис*-полимера из бутадиена и 1,4-*цис*-трео-дисиндиотактического полимера из дейтерированного мономера (*E, E*)-1-<sup>2</sup>H-пентадиена-1,3 [36]. Полимер именно этой структуры следует ожидать, исходя из схемы V. Добавление к катализатору  $\text{CS}_2$  или ТГФ вызывает изменение стереоспецифичности при полимеризации бутадиена: вместо 1,4-*цис*-полимера формируется 1,2-синдиотактический полимер [66]. Мы полагаем, что действие  $\text{CS}_2$  или ТГФ заключается в том, что при координации с Со эти доноры обеспечивают появление лиганда L, который может изменять ориентацию мономера, как это показано ниже.



Синтез 1,2-изотактического полибутадиена не был изучен подробно; на эту тему была опубликована только одна статья [67]. Были использованы различные катализаторы на основе триалкилов Al и соединений Cr, например  $\text{Cr}(\text{AcAc})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (пиридин),  $\text{Cr}(\text{CNPh})_6$ . Эти системы приводят к образованию смеси аморфных и кристаллических полимеров; к последним относится 1,2-синдиотактический полибутадиен, который образуется при низком соотношении  $\text{Al : Cr}$  ( $\text{Al : Cr} < \sim 6$ ), и 1,2-изотактический полибутадиен, когда катализатор получают при более высоком соотношении  $\text{Al : Cr}$ . Старение катализатора оказывает некоторое влияние на его стереоспецифичность. Свежеприготовленный катализатор, полученный при низком соотношении  $\text{Al : Cr}$ , приводит к получению продуктов, содержащих синдиотактический полибутадиен в виде кристаллической фракции, тогда как катализатор, выдержаный 30 - 60 мин при комнатной температуре дает продукты, содержащие изотактический полибутадиен. Эти результаты согласуются с нашими представлениями о том, что лиганды, связанные с переходным металлом, определяют ориентацию входящей молекулы мономера относительно бутенильной группы. При низком соотношении  $\text{Al : Cr} (< 6)$  некоторые лиганды (AcAc, Cl, CO) остаются связанными с Cr, что способствует образованию структуры, изображенной на схеме IV. Катализаторы, полученные при большом соотношении  $\text{Al : Cr}$ , а также выдержанные катализаторы, по-видимому, не содержат лигандов, что благоприятствует появлению структуры, изображенной на схеме V. Однако сказанное выше является только рабочей гипотезой из-за неполноты данных о синтезе изотактического полибутадиена.

#### *1,2-Синдиотактические полимеры из пентадиена-1,3 и 4-метилпентадиена-1,3*

При полимеризации пентадиена-1,3 были получены два полимера: один из (*E*)-изомера, другой из (*Z*)-изомера. Полимер из (*E*)-изомера (1,2-*транс*-синдиотактический полипентадиен) был синтезирован под действием  $\text{AlEt}_2\text{Cl}\text{-Co(AcAc)}_2$  в гептане [58]. Получение данного полимера не было исследовано подробно, поэтому трудно интерпретировать механизм его образования. Из (*Z*)-изомера был получен полимер (1,2-*цис*-синдиотактический полипентадиен) под действием катализатора метилалюмоксан- $\text{CpTiCl}_3$ . Полимеризация при комнатной температуре приводит к образованию полимера, состоящего практически из 1,4-*цис*-звеньев и проявляющего по данным ЯМР <sup>13</sup>C некоторую степень стереорегулярности изотактического типа [25]. Напротив, полимеризация при  $-20^\circ\text{C}$  дает полимер, имеющий 1,2-синдиотактическую структуру. Более того, было найдено, что при  $-20^\circ\text{C}$  полимеризация протекает

быстрее, чем при комнатной температуре [59]. Другие диены (бутадиен, (*E*)-пентадиен, 2-метилпентадиен, 4-метилпентадиен-1,3) были заполимеризованы под действием катализатора метилалюмоксан- $\text{CrTiCl}_3$ , но эти мономеры образуют полимеры одного и того же типа как при +20°C, так и при -20°C; до сих пор влияние температуры на структуру полимера наблюдали только в случае (*Z*)-пентадиена.

Можно предположить, что образование 1,4-*цис*-изотактического поли[*(Z*)-пентадиена-1,3] при +20°C протекает в соответствии со схемой IV а → а'. η<sup>4</sup>-*Цис*-координация необычна для (*Z*)-изомера этого диена, хотя и известны некоторые примеры такой координации [69]. Трудно объяснить изменение стереоспецифичности при уменьшении температуры полимеризации. Возможно, η<sup>4</sup>-*цис*-координация диена реализуется в две стадии: в начале координация только одной двойной связью, а затем координация и другой двойной связью после вращения вокруг связи C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> диена. В случае таких диенов как бутадиен или (*E*)-пентадиен, эти обе стадии очень быстры, но в случае (*Z*)-пентадиена они, вероятно, протекают с гораздо меньшей скоростью по стерическим причинам. При низкой температуре внедрение η<sup>2</sup>-*транс*-координированного мономера проходит быстрее, чем переход η<sup>2</sup>-*транс* → η<sup>4</sup>-*цис*, что может служить причиной образования 1,2-звеньев. Эта интерпретация, которая должна быть подтверждена другими экспериментальными данными, согласуется с увеличением скорости полимеризации, наблюдаемым при уменьшении температуры полимеризации в интервале +20 ... -20°C.

1,2-Синдиотактический поли-4-метилпентадиен был получен при использовании таких катализаторов, как метилалюмоксан- $\text{Ti}(\text{бензил})_4$  [68] и метилалюмоксан- $\text{CrTiCl}_3$  [23, 25]. Были предложены два различных механизма его образования; один из них основан на η<sup>4</sup>-*цис*-, другой – на η<sup>2</sup>-*транс*-координации мономера. В соответствии с первым механизмом полимер образуется из структуры, изображенной на схеме IV [23]. Если (*Z*)-пентадиен при комнатной температуре координируется в η<sup>4</sup>-*цис*-форме, то кажется правдоподобным, что и 4-метилпентадиен координируется таким же образом. Новая молекула мономера реагирует с C<sub>3</sub> атомом бутенильной группы, так как C<sub>1</sub> атом гораздо менее реакционноспособен из-за присутствия двух метильных групп. В соответствии со схемой IV путь б → б' приводит к образованию 1,2-синдиотактического полимера. В основе второго механизма лежит η<sup>2</sup>-*транс*-координация мономера [66]. Такая интерпретация кажется вероятной в свете данных, полученных для (*Z*)-пентадиена: если последний координируется в η<sup>2</sup>-*транс*-форме при температуре ниже 0°C, то и 4-метилпентадиен должен координироваться таким же образом при низкой температуре.

ре. В настоящее время трудно отдать предпочтение какому-либо из этих двух механизмов; для выяснения этого вопроса нужны дополнительные экспериментальные данные.

## ВЫВОДЫ

Стереорегулирование при полимеризации диенов представляет собой сложное явление, для которого важны несколько факторов: структура бутенильной группы: *анти* или *син*; тип координации мономера; возможность *анти-син*-изомеризации; возможность реакции входящей молекулы мономера по C<sub>1</sub> или C<sub>3</sub> атому бутенильной группы. Современное понимание этого явления можно суммировать следующим образом.

1. В настоящее время является общепризнанным механизм образования 1,4-*цис*- и 1,2-звеньев из бутадиена: по крайней мере под влиянием наиболее часто применяемых катализаторов звенья обоих типов образуются из *анти*-бутенильной группы и при η<sup>4</sup>-*цис*-координации мономера. 1,4-*Транс*-звенья формируются из *син*-бутенильной группы, которая может возникать в результате *анти-син*-изомеризации и η<sup>2</sup>-*транс*- или η<sup>4</sup>-*транс*-координации мономера. В некоторых случаях не было установлено, какой из трех путей имеет место.

Замещенные бутадиены координируются с данным катализатором так же, как и бутадиен, за некоторыми исключениями в случае (*Z*)-изомеров. Причина, по которой различные мономеры дают полимеры различной структуры под влиянием одного и того же катализатора, определяется в основном тем, что заместители влияют на реакционную способность C<sub>1</sub> и C<sub>3</sub> атомов бутенильной группы и положение входящей молекулы мономера относительно бутенильной группы.

2. Что касается полимеров с изо- или синдиотактической структурой, то ситуация выглядит следующим образом. Установлен характер образования 1,4-*цис*-изотактических или синдиотактических полимеров из бутадиенов, содержащих заместители на концах молекулы; то же относится и к 1,2-синдиотактическому полибутадиену. Предложены правдоподобные механизмы образования других стереорегулярных полимеров с 1,2-структурой, таких как 1,2-изотактический полибутадиен, 1,2-синдиотактический полипентадиен и 1,2-синдиотактический поли(4-метилпентадиен).

3. Хотя большинство катализаторов, используемых для полимеризации диенов, растворимы в полимеризационной среде, некоторые катализаторы, представляющие интерес, являются гетерогенными, например катализаторы на основе  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$  или  $\text{VCl}_4$ . Катализаторы на основе  $\beta\text{-TiCl}_3$  приводят к получению преимущественно

*цис*-полимеров; эти полимеры образуются, по-видимому, в результате  $\eta^4$ -*цис*-координации мономера, как и в случае гомогенных систем. Каталитаторы на основе  $\alpha$ - $TiCl_3$  или  $VCl_3$  дают 1,4-полимеры при полимеризации бутадиена и изопрена и 1,4-*транс*-изотактические полимеры при полимеризации мономеров  $CH_2CH-CH=CHR$  (табл. 2). Ничего не известно о факторах, которые определяют стереоспецифичность действия этих систем. Они дают изотактические полимеры  $\alpha$ -олефинов, но пока нет данных, подтверждающих общий механизм полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов-1,3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horne S.E., Gibbs F., Carlson, E.J. (Goodrich-Gulf Chem., Inc.) Brit. Pat. 827365. 1955.
2. Natta G., Porri L., Mazzanti G. (Montecatini SpA), Italian Pat. 536631. 1955. // Chem. Abstrs. 1959. V. 53. P. 3756.
3. Dolgoplosk B.A. Sov. Sci. Rev., Sect. B. 1980. V. 2. P. 203. // Chem. Abstrs. 1980. V. 93. P. 239967; Porri L., Giarrusso A. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Eastman, G.C. et al. Oxford Pergamon Press, 1989. V. 4. P. 53.
4. Wilke G. (Studiengesellschaft Kohle) French Pat. 1.410.430 1963 // Chem. Abstrs. 1966. V. 64. P. 9928.
5. Porri L., Natta G., Gallazzi M.C. // Chim. Ind. (Milan) 1964. V. 61. P. 1944.
6. Klepikova V.I., Erusalimskii G.B., Lobach M.I., Churlayaeva L.A., Kormer V.A. // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 217.
7. Kormer V.A., Lobach M.I. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 572.
8. Taube R., Gehrte J.P., Schmidt U. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1986. V. 3. P. 389.
9. Taube R., Gehrte J.P. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 327. P. 419; 1987. V. 328. P. 393.
10. Taube R., Gehrte J.P., Böhme P., Köttner J. // J. Organomet. Chem. 1990. V. 395. P. 341.
11. Taube R., Gehrte J.P., Böhme P., Scherzer K. // J. Organomet. Chem. 1991. V. 410. P. 403.
12. Longiave C., Castelli R., Ferraris M. // Chim. Ind. (Milan) 1962. V. 44. P. 725. // Chem. Abstrs. 1962. V. 57. P. 16825.
13. Dubini M., Longiave C., Castelli R. Chim. Ind. (Milan) 1963. V. 45. P. 923. // Chem. Abstrs. 1963. V. 59. P. 11741.
14. Jolly P.W., Wilke G. The Organic Chemistry of Nickel. New York: Acad. Press, 1975. V. 2. P. 28.
15. Boor J. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations. New York: Acad. Press, 1979.
16. Порри Л. Неопубликованные данные.
17. Sokolov V.N., Kvostic G.M., Poddubnii I.Ya., Kondratenkov G.P. // J. Organomet. Chem. 1971. V. 29. P. 313.
18. Hughes R.P., Jack T., Powell J. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7723.
19. Vrieze K., Maclean C., Cossee P., Hilbers C.W. // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1966. V. 85. P. 1077.
20. Brenner W., Heimbach P., Hey H., Muller E.W., Wilke G. // Ann. Chem. 1969. V. 727. P. 161.
21. Dawans P., Teyssie Ph. // Makromol. Chem. 1967. B. 109. S. 68.
22. Cabassi F., Italia S., Ricci, G., Porri L. Transition Metal Catalyzed Polymerizations / Ed. by Quirk R.P. New York: Cambridge Univ. Press, 1988. P. 655.
23. Ricci G., Italia S., Giarrusso A., Porri L. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 451. P. 67.
24. Porri L., Gallazzi M.C. // Eur. Polym. J. 1966. V. 2. P. 189.
25. Oliva L., Longo P., Grassi A., Ammendola P., Pellecchia C. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 11. P. 519.
26. Erker G., Wicher J., Engel K., Rosenfeldt S., Dietrich W., Kruger C. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6344.
27. Erker G., Wicher J., Engel K., Kruger C. // Chem. Ber. 1982. V. 115. P. 3300.
28. Erker G., Engel K., Vogel P. // Angew. Chem. Suppl. 1982. S. 1746.
29. Benn R., Schroth G. // J. Organomet. Chem. 1982. V. 228. P. 71.
30. Hersh W.H., Hollander F.J., Bergman R.G. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5834.
31. Hunter A.D., Legzdins P., Nurse C.R., Einstein F.W.B., Willis A.C. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1791.
32. Hunter A.D., Legzdins P., Einstein F.W.B., Willis A.C., Bursten B.E., Gatter M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 3843.
33. Taube R., Bohme P., Gehrke J.P. // J. Organomet. Chem. 1990. V. 399. P. 327.
34. Destri S., Gallazzi M.C., Giarrusso A., Porri L. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 293.
35. Wang F., Bolognesi A., Immirzi A., Porri L. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. S. 3617.
36. Bolognesi A., Destri S., Zinam Z., Porri L. // Makromol. Chem. 1984. B. 185. S. 679.
37. Долгоплоск Б.А., Маковецкий К.Л., Редькина Л.И., Соболева Т.В., Тинякова Е.И., Яковлев В.А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 2. С. 387.
38. Маковецкий К.Л., Редькина Л.И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 6. С. 1380.
39. Ricci G., Italia S., Porri L. // Makromol. Chem. 1994. (in press).
40. Porri L., Carbonaro A., Ciampelli F. // Makromol. Chem. 1963. B. 90. S. 61.
41. Furukawa J. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1974. V. 48. P. 19.
42. Durand J.P., Dawans F., Teyssié Ph. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. P. 979.
43. Marechal J.C., Dawans F., Teyssié Ph. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. P. 1993.
44. Teyssié Ph., Dawans F., Durand J.P. // J. Polym. Sci. 1968. V. 22. P. 221.
45. Thomassin J.M., Walkiers E., Warin R., Teyssié Ph. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 1147.

46. Яковлев В.А., Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И., Яковлева О.Н. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1645.
47. Furukawa J., Kobayashi E., Kawagoe T., Katsuki N., Imanari M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1973. V. 11. P. 239.
48. Hatada K., Terawaki Y., Okuda K., Tanaka Y., Sato H. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 305.
49. Conti F., Segre A., Pini D., Porri L. // Polymer. 1974. V. 15. P. 5.
50. Thomassin J.M., Walkiers E., Warin R., Teyssié Ph. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1973. V. 11. P. 299.
51. Julémont M., Walkiers E., Warin R., Teyssié Ph. // Makromol Chem. 1974. B. 175. S. 1673.
52. Gallazzi M.C., Giarrusso A., Porri L. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 59.
53. Ricci G., Italia S., Porri L. // Polym. Commun. 1988. V. 29. P. 305.
54. Allegra G., Lo Giudice F., Natta G., Giannini U., Fagherazzi G., Pino P. // Chem. Commun. 1967. P. 1263.
55. Furukawa J., Haga K., Kobayashi E., Iseda Y., Yashimoto T., Sakamoto K. // Polym. J. 1971. V. 2. P. 371.
56. Furukawa J., Kobayashi E., Kawagoe T. // Polym. J. 1973. V. 5. P. 231.
57. Zhang Z.Y., Zhang H.J., Ha H., Wu Y. // J. Molec. Catal. 1982. V. 17. P. 65.
58. Porri L., Di Corato A., Natta G. // Eur. Polym. J. 1969. V. 5. P. 1.
59. Ricci G., Italia S., Porri L. // Macromolecules. 1994. (in press).
60. Natta G., Porri L., Carbonaro A., Stoppa G. // Makromol. Chem. 1964. B. 77. S. 114.
61. Destri S., Bolognesi A., Porri L., Wang F. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 187.
62. Porri L., Gallazzi M.C., Destri S., Bolognesi A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. V. 4. P. 485.
63. Vitulli G., Porri L., Segre A.L. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 3246.
64. Erker G. // J. Organomet. Chem. 1990. V. 400. P. 185.
65. Natta G., Porri L., Carbonaro A. // Makromol. Chem. 1964. B. 77. S. 126.
66. Porri L., Giarrusso A., Ricci G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 48/49. P. 239.
67. Natta G., Porri L., Zanini G., Palvarini A. // Chim. Ind. (Milan) 1959. V. 41. S. 1163.
68. Zambelli A., Ammendola P., Proto A. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 2126.
69. Kochar R.K., Pettit R. // J. Organomet. Chem. 1966. V. 6. P. 272; Nelson S.M., Sloan M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972. P. 745.
70. Ashitaka H., Jinda K., Ueno H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 1951.
71. Ashitaka H., Ishikawa H., Ueno H., Nagasaka A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 1853.
72. Natta G., Porri L., Zanini G., Fiore L. // Chim. Ind. (Milan) 1959. V. 41. P. 526. // Chem. Abstr. 1960. V. 54. P. 1258.
73. Natta G., Porri L., Corradini P., Zanini G., Ciampelli F. // J. Polym. Sci. 1961. V. 51. P. 463.
74. Porri L., Aglietto M. // Makromol. Chem. 1976. B. 177. S. 1465.
75. Destri S., Gatti G., Porri L. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1981. B. 2. S. 605.
76. Панасенко А.А., Одиноков В.Н., Монаков Ю.Б., Халилов Л.М., Бегзина А.С., Игнатюк В.К., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 565.
77. Beebe D.H., Gordon C.E., Thudium R.N., Trockmorton M.C., Hanlon T.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 2285.
78. Natta G., Porri L., Gallazzi M.C. // Chim. Ind. (Milan) 1964. V. 46. P. 1158. // Chem. Abstrs. 1965. V. 62. P. 5346.

## The Mechanism of the Stereospecific Polymerization of Conjugated Dienes. New Insights and Open Questions

Lido Porri\*, Antonino Giarrusso\*, and Giovanni Ricci\*\*

\*Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano,  
Piazza Leonardo da Vinci 32, I-20133 Milano (Italy)

\*\*Istituto di Chimica delle Macromolecole, Via Bassini 15, I-20133 Milano (Italy)

**Abstract –** The mechanism controlling stereoregulation during the polymerization of dienes effected by Ziegler–Natta catalysts is discussed. We also elaborate on the structure of catalytic centers and the mechanism by which the monomer is coordinated to the allyl–metal bond and incorporated into it. The causes giving rise to *anti-syn* isomerization and formation of *cis*, *trans*, and 1,2 units in the polymer and specific features of the catalysis that result in the formation of iso- and syndiotactic structures in polydienes are considered.