

УДК 541.64.547(315+254.6)

## МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ (ОБЗОР)

© 1997 г. Ю. Б. Монаков, Н. Г. Марина, Н. В. Дувакина, В. Л. Золотарев

Институт органической химии

Уфимского научного центра Российской академии наук

450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 29.10.96 г.

Принята в печать 05.12.96 г.

Обобщены накопленные к настоящему времени результаты исследований по каталитической и со-каталитической активности магнийорганических соединений при полимеризации диенов. Рассмотрены также некоторые вопросы получения и состояния таких соединений в растворах и их использования при синтезе металлоорганических производных ряда переходных металлов.

Со времени своего открытия катализаторы типа Циглера–Натта непрерывно совершенствуются, в их составе нашли использование как *d*-так и *f*-элементы, разнообразные добавки, появилось их разделение на несколько поколений. В последнее время наблюдается явное усиление внимания к роли и возможностям сокатализаторов. Хотя по-прежнему в этом качестве доминируют алкильные производные алюминия, тем не менее известны каталитические системы, содержащие литий-, цинк-, олово-, медь-, бор- и прежде всего магнийорганические соединения. Последнее, несомненно, связано с появлением нанесенных катализаторов.

Литература, и в первую очередь патентная, по полимеризации олефинов на нанесенных катализаторах огромна. Галогенид магния как носитель либо непосредственно вводят в каталитическую систему, либо формируют в ней *in situ* из других магнийсодержащих компонентов, таких как  $MgR_2$ ,  $RMgHal$ ,  $RMgOR$ , которые превращаются в галогениды при взаимодействии с  $AlR_2Cl$ ,  $R_3Al_2Cl_3$ ,  $TiCl_4$  и т.д. Таким образом, магнийорганическое соединение  $MgR_2$  в системах типа Циглера–Натта может быть не только сокатализатором, но и источником образования носителя. Иногда эти функции сочетаются. Что касается полимеризации диенов, то потенциальные возможности магнийорганических соединений и катализаторов на магниевом носителе раскрыты на сегодня в масштабах, не сопоставимых с теми успехами, которые достигнуты для олефинов. Это определяет необходимость развития исследований в области полимеризации диенов на катализаторах, содержащих в том или ином виде магниевую компоненту; поэтому в настоящем обзоре мы попытались рассмотреть их каталитические возможности при полимеризации диенов. В ходе

изложения будут затронуты и такие каталитические системы, в которых магнийорганическая компонента как таковая отсутствует, но имеется магнийсодержащий носитель, а также некоторые свойства магнийорганических соединений, что необходимо для понимания их каталитических возможностей.

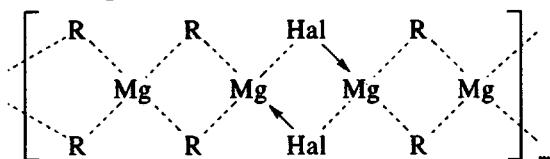
### НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Классические методы получения магнийорганических соединений типа реактива Гриньяра предусматривают применение эфиров. Однако при полимеризации диенов наличие электронодоноров иногда недопустимо, и свободные от эфира органические производные магния получают при непосредственном взаимодействии магния с соответствующим галоидпроизводным  $RHal$  в углеводородной среде при повышенной температуре [1]. Образующийся диалкилмагний может быть освобожден от примесей  $RMgHal$  и  $MgHal_2$  с помощью диоксана [2, 3]. Свободные от эфира магнийалкилгалогениды, синтезированные по методике [4], не растворимы в углеводородах и используются в виде суспензии.

Характерной особенностью магнийорганических соединений является их способность к образованию ассоциатов как в твердом виде [5], так и в растворах. В последнем случае количество молекул в ассоциатах зависит от природы среды, концентрации раствора, строения галогена и природы радикала R [6–8]. Чем слабее электронодонорность растворителя, тем выше степень ассоциации. В максимальной степени это явление реализуется в углеводородной среде. Низшие  $R_2Mg$  ( $R = C_1-C_3$  и  $\eta\text{-}C_4$ ) существуют как высокоассоциированные твердые тела и фактически не

растворимы в углеводородах [5]. Начиная с  $n\text{-C}_5$  и выше, такие соединения проявляют некоторую растворимость, но их растворы чрезвычайно вязки [3].

В углеводородных растворителях магнийорганические соединения рассматривают как линейные ассоциаты; авторы [1] предложили для таких продуктов структуру полимерных комплексов галогенидов магния (или галогенидов моноалкилмагния) с симметричными диалкильными производными переменного состава



Благодаря координационным взаимодействиям между галоидсодержащими компонентами реакционной среды и такими, например, соединениями, как дибутилмагний или дифенилмагний, обеспечивается растворимость последних при их получении за счет частичного разрушения длинных цепных ассоциатов.

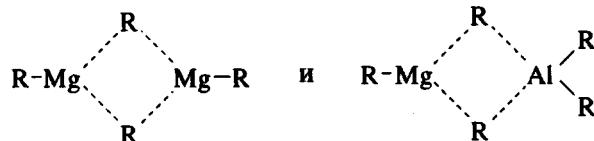
Такие растворимые полимерные комплексы обогащены симметричными производными  $R_2Mg$ , поскольку по данным анализа количество связей  $Mg-C$  значительно больше, чем связей  $Mg-Hal$  [3, 9], причем отношение  $R_2Mg/MgHal_2$  зависит от природы галогена и максимально в случае хлора. Иными словами,  $MgCl_2$  или  $RMgCl$  в наименьшей степени связываются или комплексуются с  $R_2Mg$ . Аналогичная закономерность отмечена и для комплексов  $AlR_3$  с реагентами Гриньяра в углеводородной среде [10].

Связывание галоидных производных магния с  $R_2Mg$  сильнее выражено в ароматических углеводородах по сравнению с алифатическими, что приводит к лучшей растворимости магнийорганических соединений в первых и меньшей вязкости таких растворов.

По данным криоскопии в бензольном растворе амилмагнийхлорид и диамилмагний димерны [9], а средняя степень ассоциации дифенилмагния (концентрация 0.10–0.15 моль/л) соответствует 8–15 [11]. В последнем случае колебания, очевидно, обусловлены наличием в образцах примесей (например,  $C_6H_5MgCl$ ), которые ограничивают размер ассоциатов дифенилмагния и тем самым обеспечивают его растворимость. Следует учесть, что тщательно очищенный дифенилмагний растворяется в бензоле при 25°C только до концентрации 0.006 моль/л [2]. Специфическая полимерная структура дифенилмагния, полученного в безэфирийной среде, подтверждается данными спектроскопии ПМР высокого разрешения [12].

Добавки электронодоноров и некоторых других соединений способствуют распаду крупных цепных полимерных ассоциатов и самоассоциатов магнийорганических соединений в углеводородной среде с образованием сольватов, иных комплексных соединений, коротких олигомеров, характеризующихся улучшенной растворимостью и невысокой вязкостью растворов [10–13]. Однако имеется группа магний-диеновых соединений, полимерное состояние которых сохраняется даже в таком растворителе, как ТГФ, в котором обычные магнийорганические соединения мономерны. Так, для соединения  $[Mg(\text{бутадиен})_2]_n$  независимо от его концентрации в ТГФ  $n = 11$  [14], что, полагают, обусловлено уникальной макроциклической структурой подобных соединений, в спектрах которых не детектируются концы полимерных цепей.

Добавление алюминийорганических соединений к нерастворимым  $R_2Mg$  превращает их в хорошо растворимые комплексы. Так, дибутилмагний дает стабильные и хорошо растворимые в гептане комплексы с триэтал- и триизобутилалюминием, соотношение  $Mg : Al$  в которых достигает 20 [10]. Их растворы прозрачны, подвижны даже при концентрации 40–50%. Полагают, что под действием  $AlR_3$  происходит переход  $(n\text{-}R_2Mg)_x \rightarrow (n\text{-}R_2Mg)_y$ , где  $x \gg y$ , и комплексообразование олигомера с  $AlR_3$ . При изучении спектров ПМР толуольных растворов комплекса стехиометрического состава  $5Mg(n\text{-}C_4H_9)_2 \cdot Al(C_2H_5)_3$  получены данные [13], которые соответствуют существованию этого комплекса в виде смеси димеров



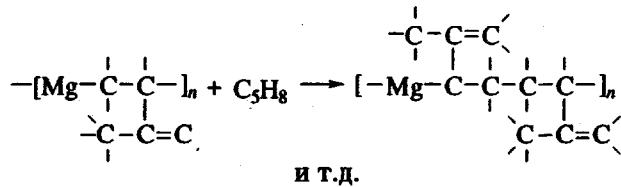
Процессы разрушения полимерной структуры магнийорганического соединения и комплексообразования выявлены методом ПМР при взаимодействии дифенилмагния с дициклопентадиенилтитандихлоридом [12].

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При определенных условиях магнийорганические соединения сами по себе способны катализировать полимеризацию диенов. Этот вопрос детально не изучен и в имеющихся публикациях нередко фиксируется только сам факт такой полимеризации или ее отсутствие.

Скорость процесса существенно зависит от полярности среды. Так, в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) полимеризация бутадиена и изопрена

при 0°C идет практически мгновенно при использовании дикротилмагния [15]. Образующийся при этом полибутадиен состоит преимущественно из 1,2-звеньев (80, 4 и 16% соответственно 1,2-, *цикло*-1,4- и *транс*-1,4-структур), тогда как полизопрен характеризуется смешанной микроструктурой (содержание 3,4-, 1,2- и *транс*-1,4-звеньев составляет 57, 35 и 8%). Полимеризация изопрена в массе на аддукте  $[Mg(\text{изопрен}) \cdot 2\text{TGF}]_n$  без добавок ГМФТА идет медленнее, при 60°C образуются олигомерные продукты ( $M_n \leq 37 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.01-1.19$ ), в которых до 90% – 3,4-звенья [16]. В данном случае образование олигомерной цепи рассматривают как повторение 4,3-присоединения изопрена к связи Mg–C в соответствии со схемой



Случай с полимеризацией изопрена на магнийизопреновом аддукте достаточно уникален. Хотя при взаимодействии активированного магния с бутадиеном тоже происходит ступенчатое образование аддуктов  $[\text{Mg}(\text{бутадиен})_m \cdot 2\text{TGF}]_n$ , где  $m = 1-4$ , однако в отличие от изопрена более высокомолекулярные олигомеры, содержащие пять и более звеньев бутадиена, не образуются в силу замыкания концов растущей цепи в неактивную циклическую форму [14].

В среде ТГФ при 50°C дibenзилмагний не катализирует полимеризацию бутадиена, однако в присутствии тетрагидрофурфурилового спирта при -70°C за 1 мин достигается 100%-ная конверсия, полимер содержит около 90% 1,2-звеньев [17].

В углеводородной среде при мягких температурных условиях полимеризации диенов на соединениях типа  $R_2\text{Mg}$  или  $\text{RMgHal}$  не наблюдается [18, 19]. Однако при повышенных температурах процесс идет; впервые он был описан в работах [20–22]. При 90°C в кумоле изопрен полимеризуется с заметной скоростью. Конверсионные дан-

ные в табл. 1 соответствуют времени полимеризации 40–43 ч, но при неодинаковой дозировке катализаторов. Как видно из табл. 1, во всех случаях образуется полимер, почти полностью состоящий из 3,4-звеньев. Вопреки пониженнной ненасыщенности, полимеры полностью растворимы в бензоле, что, по-видимому, свидетельствует о наличии внутренней циклизации. Добавки донорных соединений (диэтиловый эфир, триэтиламин) значительно замедляют полимеризацию и способствуют снижению содержания 3,4-звеньев в полизопрене до 83–86%, молекулярная масса при этом не меняется [20, 21]; отмечен рост  $[\eta]$  с конверсией [22].

В толуоле при 80°C в присутствии  $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{Mg}$  тоже образуется полизопрен, состоящий преимущественно из 3,4-звеньев; 1,4-структуры в нем не обнаружены. Реакция характеризуется низкой скоростью [23].

По сравнению с изопреном полимеризация бутадиена в гексане при 100°C на смеси  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$  идет еще медленнее. В отличие от полизопрена полибутадиен состоит в основном из 1,4-звеньев (32% *цикло*-1,4- и 45% *транс*-1,4-). В этих же условиях 2,3-диметилбутадиен полимеризуется значительно быстрее бутадиена, полимер состоит на 97% из 1,4-звеньев. Оба этих полимера также характеризуются пониженной ненасыщенностью (93–94%), но полностью растворимы в бензоле,  $[\eta]$  составляет 0.1–0.2 и 0.3–0.4 для полибутадиена и поли(2,3-диметилбутадиена) соответственно [22]. Зафиксирован факт полимеризации хлоропрена на системе  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}-(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$  при значительно более низких температурах (40–60°C). Образующийся полимер на 50% растворим в бензоле [22, 24].

Таким образом, магнийорганические соединения сами по себе являются крайне малоактивными катализаторами полимеризации диенов в углеводородной среде, причем в зависимости от природы полимеризующегося диена образуются полимеры с различной микроструктурой.

Магнийорганические соединения входят в состав некоторых катализитических систем анионной полимеризации диенов, при этом они могут выполнять различные функции. Исследование

Таблица 1. Результаты полимеризации изопрена в кумоле при 90°C на магнийорганических инициаторах [20, 21]

Инициатор	Конверсия, %	Ненасыщенность полимера, %	$[\eta]$ , дл/г	Содержание 3,4-звеньев, %
BuMgI–Bu <sub>2</sub> Mg	41	82	0.95	96
BuMgCl	29	77	0.75	99
BuMgBr	35	79	0.81	97
BuMgI	14	80	0.88	97
Bu <sub>2</sub> Mg	12	79	0.76	98
PhMgCl–Ph <sub>2</sub> Mg	8	83	0.92	93

полимеризации бутадиена в циклогексане, инициированной бутиллитием в присутствии дибутилмагния, показало участие  $(C_4H_9)_2Mg$  в полимеризации, вероятнее всего, за счет образования комплекса либо с  $C_4H_9Li$ , либо с растущей полимерлитиевой цепью [25]. Это не отражается на микроструктуре полибутадиена, но влияет на скорость и молекулярно-массовые характеристики. Отмечена растворимость в углеводородах литиево-магниевых комплексов, проявляющих катализическую активность при полимеризации диенов [25–28]. По-видимому, алкиллитий, подобно  $AlR_3$ , разрушает полимерную структуру исходного магнийорганического соединения.

Имеется информация о возможности использования диалкилмагния как инициатора полимеризации в сочетании с такими соединениями щелочных металлов (например, алкоголят или тиоалкоголят лития), которые сами по себе катализически инертны [23, 29]. Катализатор  $LiOC_4H_9-Mg(C_5H_{11})_2$  по сравнению с  $R_2Mg$  проявляет значительно более высокую активность в толуоле, в образующемся полизопрене преобладают 1,4-звенья [23]. Такая же картина наблюдается и при полимеризации бутадиена [29]. Роль магнийорганической компоненты сводится, очевидно, прежде всего к алкилированию лития, а полимеризацию ведут литий-магниевые комплексы.

Реакция алкилирования происходит и при воздействии  $R_2Mg$  с алкоголятом бария, в результате чего образуется, судя по данным ИК-спектроскопии, смесь симметричных  $BaR_2$  и несимметричных  $RBaOR$  соединений. Об этом же свидетельствует и факт полимеризации бутадиена в бензole при 20–25°C на системе  $Ba(O_2H_5)_2-Mg(C_2H_5)_2$ , обе компоненты которой, взятые в отдельности, катализически инертны в данных условиях. Указанный инициатор проявляет характерную для соединений бария высокую стереоспецифичность в отношении 1,4-присоединения [19].

Данные об использовании  $MgR_2$  в составе катализических систем на основе соединений щелочно-земельных металлов представлены в основном в патентной литературе [30–38]. Эти системы содержат соли фосфорсодержащих кислот или алкооксиды бария, стронция, кальция в сочетании с  $MgR_2$  и  $AlR_3$ , где R – углеводородные радикалы разнообразного строения от  $C_2$  до  $C_{20}$ ,  $Mg : Ba = 0.5–10$ ,  $Mg : Al = 2–100$ . Очевидно, основная функция магнийорганической компоненты – перевод щелочно-земельного металла в катализически активное состояние за счет его алкилирования. Полимеризация бутадиена в инертном растворителе при 65–75°C под действием указанных катализаторов приводит к образованию полимера с преимущественным содержанием *транс*-1,4-звеньев (70–90%); доля 1,2-структур

не превышает 3–5%. На этих же системах можно привести и сополимеризацию бутадиена со стиролом как с блочным, так и со статистическим распределением звеньев в зависимости от порядка введения сомономеров.

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ТИПА ЦИГЛЕРА-НАТТА С МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ КОМПОНЕНТОЙ

При использовании магнийорганических катализаторов в составе ионно-координационных систем должно происходить, как и в случае  $AlR_3$ , алкилирование переходного металла. В связи с этим рассмотрим реакции образования соединений со связями  $Mt-C$  под действием магнийорганических реагентов. Этот вопрос изучают давно и интенсивно, литература по тем или иным его аспектам необычайно обширна, поэтому затронем лишь получение органических производных некоторых из тех переходных металлов, которые использованы в катализаторах типа Циглера–Натта полимеризации диенов.

Бензильные производные  $Ti(4)$  были впервые получены при взаимодействии реактива Гриньяра с  $TiCl_4$  [39–41]. Выход тетрабензилтитана в результате реакции эфирного раствора  $C_6H_5CH_2MgCl$  с гептановым раствором  $TiCl_4$  при  $-16^{\circ}C$  составил 40% [42]; при усовершенствовании методики он был доведен до 75% [43, 44]. Помимо бензильных производных магния используют и другие реактивы Гриньяра  $RMgX$  с различными радикалами R. Полная замена Cl на R у титана не всегда достигается. Например, при взаимодействии триметилсилилмагнийхлорида с  $TiCl_4$  получены только  $RTiCl_3$  с выходом 40% и  $R_2TiCl_2$  с выходом 13% [45].

Использование  $R_2Mg$  вместо  $RMgX$  приводит к аналогичным результатам. Так, тетрациклогексилтитан образуется при  $-30^{\circ}C$  в пентане или эфире по реакции  $TiCl_4 + Mg(C_6H_{11})_2 \rightarrow Ti(C_6H_{11})_4$  [46]. Также получают и тетрафенилтитан. При замене хлорида  $Ti(4)$  на его алкоголят тоже достигается полная замена алкооксильных радикалов у титана на фенильные, бутильные [47], бензильные [48] или циклогенсильные [46, 48]. Условия эксперимента в указанных выше работах были таковы, что восстановление титана почти не происходило, причем это явление в большей степени предотвращается при использовании  $R_2Mg$  по сравнению с  $RMgX$  [47]. Однако в некоторых случаях изменение валентности происходило. При взаимодействии пентанового раствора  $TiCl_4$  с эфирным раствором пентенилмагнийхлорида при  $-50^{\circ}C$  и соотношении  $Mg : Ti = 5$  образуется *трис*- $\pi$ -пентенилтитан. Предполагается [49], что его появление обусловлено распадом нестабильного

первоначально образующегося тетраалкильного производного титана по реакции  $2\text{Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_4 \longrightarrow 2\text{Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3 + \text{C}_5\text{H}_9\text{-C}_5\text{H}_9$ . Аналогичным образом из  $\text{TiCl}_4$  и циклогексенилмагнийхлорида образуется *трист*-циклогексенилтитан [50]. Трикарбильные и трипентенильные производные  $\text{Ti}(3)$  были получены при действии на  $\text{TiCl}_3$  соответственно дикротилмагния [51] и пентенилмагнийхлорида [49] при пониженной температуре и большом избытке  $\text{TiCl}_3$ .

Начиная с ферроцена, широко используют обменную реакцию дициклопентадиенилмагния с галогенидами различных металлов, приводящую к образованию металлоценовых производных. Так, в случае титана при  $75^\circ\text{C}$  в ТГФ протекает реакция  $\text{TiCl}_3 + \text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \longrightarrow (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$  [52].

Аналогично результаты получены и при исследовании взаимодействия магнийорганических соединений как алкилирующих агентов с галогенидами ванадия [53–56]. Образующиеся ванадийорганические соединения можно освободить от эфира и перевести в углеводородные растворы.

Известна также способность магнийорганических соединений за счет обменных реакций переводить галогениды *f*-металлов в соответствующие металлоорганические производные. Так, например, в случае урана  $\text{UCl}_4 + 3\text{TGF} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Mg} \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{U} + \text{MgCl}_2$  [57];  $\text{UCl}_4 + \text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr} \longrightarrow (\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{U}$  [58];  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + \text{RMgCl} \longrightarrow \text{UO}_2\text{R}_2$  ( $\text{R}$  – алкильные радикалы  $\text{C}_3\text{-C}_4$ ) [59, 60]. Эти реакции проводят при пониженных температурах и как правило в среде полярного растворителя; однако возможно использование и ароматических углеводородов.

Хотя взаимодействие между компонентами для образования активных катализаторов полимеризации диенов типа Циглера–Натта проводят в несколько иных условиях (только углеводородные растворители, строго определенные соотношения  $\text{Mg : Ti}$  и т.д.), чем получение индивидуальных металлоорганических соединений на основе *d*- и *f*-элементов с помощью магнийорганических реагентов, тем не менее приведенные выше данные цепны в том аспекте, что свидетельствуют об алкилировании переходного металла (это является первостепенной по важности реакцией при формировании активных центров в ионно-координационных катализаторах). Таким образом, у систем, состоящих из галогенида такого металла, как, например, титан, и магнийорганического соединения, можно ожидать проявление катализической активности, что получило экспериментальное подтверждение еще на самых ранних этапах изучения полимеризации диенов на катализаторах Циглера–Натта [21, 61]. Однако такая полимеризация на титановой системе, содержащей магнийорганический сокатализатор, проте-

кает значительно медленнее, чем при использовании  $\text{AlR}_3$ , [18, 62–65].

Как уже отмечено выше, при образовании индивидуальных металлоорганических производных титана в полярной среде под действием магнийорганических реагентов валентность сохраняется. Очевидно, это связано с той известной закономерностью, что наличие донорного лиганда в координационной сфере металла тормозит реакцию его восстановления. С этим согласуется и тот факт, что сохранение валентности легче достигается при использовании в реакции  $\text{MgR}_2$ , а не  $\text{RMgHal}$ , поскольку последний в силу своей более высокой акцепторности конкурирует за электронодонорный лиганд. Однако при образовании активных центров катализаторов типа Циглера–Натта в углеводородной среде такой лиганд отсутствует и происходит восстановление титана под действием магнийорганической компоненты. Через 2 ч взаимодействия смеси  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 + \text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}$  с  $\text{TiCl}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  ( $\text{Mg/Ti} = 1.5$ ) титан на 96% переходит в трехвалентную форму, а при соотношении  $\text{Mg : Ti} = 4$  обнаружено значительное содержание  $\text{Ti}(2)$  [21].

Аналогично этому было показано, что полное восстановление  $\text{TiCl}_4$  под действием комплекса состава  $5\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  достигается при  $\text{R-Mt : Ti} = 1.5$ , продукт реакции содержит 98%  $\text{Ti}(3)$  и 2%  $\text{Ti}(2)$  [66]. Минимальная средняя валентность титана составляет 2.8 при соотношениях  $\text{Mg : Ti}$ , отвечающих области максимальной активности катализатора на основе  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{TiI}_4$  [64]. Заметное влияние температуры на восстановление  $\text{TiCl}_4$  в толуоле под действием аддукта  $\text{Mg}(\text{изопрен})_2$  не обнаружено: в диапазоне  $-25 \dots +20^\circ\text{C}$  титан при соотношении  $\text{Mg : Ti} = 1$  на 85–86% переходит в трехвалентную форму и выпадает в осадок вместе с образующимися в ходе реакции  $\text{RMgCl}$  и  $\text{MgCl}_2$  [67]. При восстановлении  $\text{TiCl}_4$  бутилмагнийхлоридом при  $20^\circ\text{C}$  и соотношении  $\text{Mg : Ti} = 1$  выделяется из углеводородного раствора осадок, состоящий на 29% из  $\text{TiCl}_3$ , остальное –  $\text{MgCl}_2$  [68]. В качестве компоненты катализатора получены и растворимые комплексы  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{MgCl}_2$  – эфир путем восстановления  $\text{TiCl}_4$  разнообразными реактивами Гриньяра в среде галоидсодержащих углеводородов с использованием эфиров как доноров [69].

Зависимость выхода полизопрена от соотношения  $\text{Mg : Ti}$  в системах  $\text{TiCl}_4\text{-RMgHal}$  имеет два максимума. Вблизи первого из них ( $\text{Mg : Ti} = 1$ ) при  $20^\circ\text{C}$  образуется с низким выходом частично растворимый порошковидный полимер с циклическими структурами [18, 62, 63]. Второй максимум отвечает примерно соотношению  $\text{Mg : Ti} = 3$ , и в этой области формируется полизопрен с преимущественным содержанием *цис*-1,4-звеньев (до 90% по данным [65]). Таким образом, в системах с

магнийсодержащим сокатализатором мольное соотношение компонентов, отвечающее максимальной активности и стереоспецифичности, сдвинуто в сторону более высоких значений по сравнению с системой  $TiCl_4-AlR_3$ . Аналогичная закономерность наблюдается и при полимеризации бутадиена [18, 64].

В табл. 2 представлены данные, полученные при полимеризации диенов на титановой системе с растворимым магнийорганическим сокатализатором. Зависимость микроструктуры от соотношения  $Mg : Ti$  увязывают [20] с наличием разновалентных форм титана, не исключая полностью и протекание самостоятельного процесса полимеризации на  $Mg$ -сокатализаторе. Понижение температуры полимеризации изопрена с 50 до 0°C приводит к росту содержания *цис*-1,4-звеньев до 70% при соотношении  $Mg : Ti = 2$ ; соответственно понижается доля *транс*-1,4-структур до 27%.

Запатентовано использование  $TiI_4$  в сочетании с  $R_2Mg$  или  $RMgHal$  для получения полибутадиена, содержащего 97–100% *цис*-1,4-звеньев [70, 71]. На катализических системах этого типа (например,  $TiI_4-Mg(C_6H_5)_2$ ) происходит также сополимеризация бутадиена с пипериденом [72] и со стиролом [73]. Бутадиеновая часть сополимеров состоит преимущественно из *цис*-1,4-звеньев.

При попытках регулирования активности (она низка) и стереоспецифичности титан-магниевых катализаторов было установлено, что введение в их состав алюминийорганического соединения ( $Al : Ti = 7-8$ ) приводит не к повышению (как ожидалось), а к понижению активности, микроструктура полизопрена при этом не меняется [65]. Катализатор же, состоящий из  $TiCl_4$  и комплекса, отвечающего составу  $5Mg(C_4H_9)_2 \cdot Al(C_2H_5)_3$ , и по активности и по стереоспецифичности при полимеризации изопрена оказался тождествен катализаторам, содержащим магнийорганический компонент в чистом виде. Выход полимера выше в толуоле, чем в гептане, что отмечали и ранее [62, 63]. Результаты полимеризации бутадиена на

этой системе показали ее высокую стереоспецифичность (табл. 3), полученные образцы растворимы в  $CCl_4$  на 30–40%.

Таким образом, совокупность имеющихся данных показывает, что магнийорганические соединения проявляют высокую алкилирующую способность по отношению к галогенидам переходных металлов, активно восстанавливают  $Ti(4)$  до трехвалентного состояния. Данные спектроскопии ПМР, полученные по модельной системе  $Cp_2TiCl_2-Mg(C_6H_5)_2$ , свидетельствуют не только об алкилировании титана до моно- и дифенильной формы, но и о комплексообразования в этой системе [12]. Иными словами, магнийорганический сокатализатор способен выполнять те же основные функции, что и  $AlR_3$ . Известно, что  $Ti-Mg$ -катализаторы, сверхактивные при полимеризации этилена, характеризуются повышенной дисперсностью и концентрацией активных центров по сравнению с традиционными титановыми катализаторами Циглера–Натта. Высокая удельная поверхность была установлена и для катализатора полимеризации изопрена  $TiCl_4-3.5Mg(C_4H_9)_2 \cdot Al(C_2H_5)_3$  при соотношении  $R-Mg : Ti = 3$  [74]. Она оказалась на порядок выше, чем у системы на основе  $TiCl_4$  и  $Al(i-C_4H_9)_3$ .

И тем не менее, несмотря на все эти характеристики,  $Ti-Mg$ -катализаторы проявляют низкую активность при полимеризации диенов и значительно уступают в этом  $Ti-Al$ -катализитическим системам. Следует также учесть, что бутадиен не только плохо полимеризуется сам, но и сильно понижает активность нанесенных на  $MgCl_2$  титановых катализаторов циглеровского типа при полимеризации олефинов [75–77]. В полученных продуктах выявлены бутадиеновые блоки из *транс*-1,4-звеньев, а данные о том, действительно ли в данном случае идет сополимеризация, противоречивы.

При рассмотрении этой проблемы была выдвинута гипотеза и получены некоторые подтверждения ее результаты о наличии на поверхности  $Ti-Mg$ -катализатора центров различной

**Таблица 2.** Микроструктура полидиенов, полученных на катализитической системе  $TiCl_4-[Mg(C_4H_9)_2 + C_4H_9MgI]$  в кумоле [21]

Мономер	$Mg : Ti$	Содержание звеньев в полимере, %			
		<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	3,4-	1,2-
Изопрен (температура полимеризации 50°C)	1	0	98	2	0
	1.5	84	14	2	0
	2	35	60	4	1
	4	33	50	15	2
Бутадиен (температура полимеризации 20°C)	1.5	70	24	—	6
	2	52	42	—	6
	4	22	28	—	50

природы: активные центры, ведущие полимеризацию этилена, не способны вызвать стереоспецифическую полимеризацию диена, который полимеризуется на других центрах [65, 66, 74]. Однако бутадиен способен реагировать со всеми видами центров, давая с ними достаточно стабильные комплексы и тем самым блокируя их. Полимеризация диенов на высокодисперсных Ti–Mg-катализаторах, по-видимому, протекает с участием низкого числа активных центров (конкретные данные отсутствуют). Такие представления свидетельствуют об отсутствии в данных системах корреляции между активностью катализатора и его удельной поверхностью.

Неожиданно оказалось, что при *транс*-полимеризации диенов на лантанидных катализических системах магнийорганический сокатализатор имеет определенные преимущества перед алюминийорганическим. Так, выход полибутадиена в гексане при 50°C составляет 2% на системе Dm(vers)<sub>3</sub>–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> и 81% на системе Dm(vers)<sub>3</sub>–Mg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> при Al(Mg) : Dm = 10 и прочих равных условиях. Здесь Dm(vers)<sub>3</sub> – смесь версатолов (неодеканатов) неодима и празеодима. При использовании второй из указанных выше систем содержание *транс*-1,4-, *цис*-1,4- и 1,2-звеньев в полимере составляет 96.9, 0.9 и 2.2% соответственно [78]. Полибутадиен с близкой микроструктурой (содержание *транс*-1,4-звеньев 80%) формируется на катализаторе Nd(OCOR)<sub>3</sub>–Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> [79], а индивидуальные лантаноидорганические соединения LnR<sub>3</sub> дают полимер, содержащий 94–97% *транс*-1,4-звеньев [80–82]. По-видимому, подобные производные типа LnR<sub>3</sub> являются действующим началом в системах с магнийорганическим сокатализатором, проявляющим высокую алкилирующую способность. Для этих систем оптимальное соотношение Mg : Ln = 10. Полибутадиен характеризуется узким ММР ( $M_w/M_n = 1.5$ ) с пиком  $M_w$  в области (50–80) × 10<sup>3</sup>, причем молекулярная масса линейно растет с конверсией в диапазоне 0–60% (очевидно, MgR<sub>2</sub> плохой передатчик цепи). При добавлении к такому *транс*-полимеру Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> активный центр на конце "живой" цепи трансформируется за счет галоидирования и далее ее рост продолжается, но путем присоединения уже *цис*-1,4-звеньев. В результате образуется своеобразный блок-сополимер, который по своим свойствам отличается от смеси *цис*- и *транс*-полибутадиенов, проявляя себя в определенной степени как термоэластопласт [78].

Патентно защищена *транс*-полимеризация бутадиена и его сополимеризация с другими диенами на системах, содержащих растворимые в углеводородах MgR<sub>2</sub> или RMgHal в сочетании с алкоголятами, карбоксилатами, солями ди(2-этилгексил)fosфорной кислоты, дикетонатами различных лантанидов [83–86]. Образующиеся при этом полимерные продукты (содержание *транс*-звеньев

Таблица 3. Результаты полимеризации бутадиена на системе TiCl<sub>4</sub>–5Mg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>–Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в толуоле при 20°C ([Ti] = 1, 2 ммоль/л, время полимеризации 3 ч) [66]

$\frac{R-Mt}{Ti}$	Конверсия, %	Содержание звеньев в полимере, %		
		<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-
1.5	30	92	7	1
2.5	40	71	26	3
4	20	82	9	9
10	2	—	—	—

ев в бутадиеновой части 80–98%,  $M_w$  до  $160 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.2$ –4.0) хорошо обрабатываются, имеют хорошие свойства и могут быть использованы для различных целей. Если на определенной стадии процесса ввести в такой полимеризат еще литийорганическое соединение, то, судя по патентным данным [87–89], формируются цепи, состоящие из блоков термопластичного и каучукообразного полибутадиенов и содержащие до 65% *транс*-1,4-звеньев.

Известно, что если в *транс*-регулирующей катализитической системе, состоящей из карбоксилата (алкоголята) лантанида и AlR<sub>3</sub>, ввести галоидирующий агент при соотношении Cl : Ln = 2–3, то происходит образование *цис*-полидиена, причем при превышении указанного соотношения катализаторdezактивируется. В случае системы типа Ln(OCOR)<sub>3</sub>–MgR<sub>2</sub> введение Et<sub>2</sub>AlCl или Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> тоже приводит к обращению стереоспецифичности, при этом содержание *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене достигает 98% при оптимальном соотношении Cl : Ln = 12–17 [78, 83, 84, 90, 91]. Эти данные косвенным образом подтверждают высокую степень алкилирования лантанида под действием MgR<sub>2</sub> и свидетельствуют о конкуренции этой реакции с реакцией галогенирования лантанида. Необходимо также учесть, что в такой системе вне всякого сомнения появляется и MgCl<sub>2</sub>, и AlR<sub>3</sub> за счет взаимодействия MgR<sub>2</sub> с галоидирующим агентом (например, MgR<sub>2</sub> + Et<sub>2</sub>AlCl → MgCl<sub>2</sub> + Et<sub>2</sub>AlR).

Протекание конкурирующих реакций и одновременное функционирование активных центров разной стереоспецифичности скорее всего происходит при полимеризации бутадиена на катализических системах Nd(naft)<sub>3</sub>–Al(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl–MgR<sub>2</sub>–AlR<sub>3</sub> и NdCl<sub>3</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH–MgR<sub>2</sub>–AlR<sub>3</sub>, которые приводят к образованию полимеров с различной микроструктурой в зависимости от состава катализатора и порядка введения его компонентов [92]. В этих системах также должно происходить образование MgCl<sub>2</sub>.

Достаточно неожиданным оказался и факт обращения *цис*-стереоспецифичности лантанидных катализитических систем типа  $\text{LnHal}_3 \cdot n\text{L-AlR}_3$  при замене  $\text{AlR}_3$  на  $\text{MgR}_2$  [93]. Образующийся полибутадиен ( $\text{Mg} : \text{Nd} = 7-15$ ) по своей микроструктуре (95% *транс*-1,4-звеньев) аналогичен полимерам, формирующими на соединениях типа  $\text{LnR}_3$ , что дает основание предполагать их возникновение в системе  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF-MgR}_2$ . Тем не менее, как в этой, так и в упомянутых выше системах нельзя исключить влияния на их стереоспецифичность образующегося за счет обменных реакций дихлорида магния. Дело в том, что нанесенный на  $\text{MgCl}_2$  комплекс  $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{TBF}$  в комбинации с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  приводит к образованию полибутадиена с совершенно нехарактерной для лантанидных катализаторов микроструктурой: в полимере обнаружено 57 и 42% *цис*- и *транс*-1,4-звеньев соответственно [94]. Таким образом, в данном случае проявляется та же тенденция роста доли *транс*-1,4-звеньев в полидиене при введении  $\text{MgCl}_2$  в состав катализатора, которая установлена и для титановой системы. Катализатор  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 \cdot \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  и его нанесенная на силикагель модификация дают полибутадиен и полизопрен, содержание *транс*-1,4-звеньев в которых достигает 94–99% [95, 96].

Все это позволяет говорить о существенной роли  $\text{MgCl}_2$  в формировании и функционировании активных центров. Следует отметить, что в последнее время появился ряд работ китайских исследователей, которые получили и проверили катализическую активность органических производных лантанидов с магниевой компонентой. Так, реакцией безводного  $\text{LnCl}_3$  с метиламилмагнийхлоридом были синтезированы комплексы с общей формулой  $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{LnCl}_5\text{Mg}_2 \cdot 2\text{L}$ , где  $\pi\text{-C}_4\text{H}_7$  –  $\beta$ -метилаллил,  $\text{Ln}$  – лантан, церий, празеодим, неодим или самарий [97]. Можно предполагать, что магний в данных комплексах представлен дихлоридом, который образуется в результате обменной реакции. Если это так, то приведенную выше формулу можно представить как  $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{LnCl} \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{L}$ .

Катализическая активность систем  $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{LnCl}_5\text{Mg}_2 \cdot 2\text{TMEDA-AlR}_3$  ( $\text{Al} : \text{Ln} = 15-20$ ) при полимеризации изопрена менялась в ряду  $\text{AlR}_3 : \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 > \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al}(\text{CH}_3)_3 > \text{Al}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3$  [98]. Наиболее высокое содержание *цис*-1,4-звеньев (82%) отмечено в случае триметилалюминия; остальные  $\text{AlR}_3$  давали при 25°C полизопрен с примерно равным содержанием *цис*- и *транс*-звеньев (около 50%). Необычна зависимость скорости полимеризации на таком лантанидном катализаторе от природы растворителя: хлорбензол > толуол > *o*-ксилол > гексан. При варьировании условий полимеризации получены образцы полизопрена в широком диапазоне микроструктур: 19–79% *цис*-, 17–78% *транс*- и

0–35% 3,4-звеньев [99]. Независимо от концентрации катализатора молекулярная масса полимера была низкой ( $[\eta] < 0.5 \text{ дL/g}$ ) [98, 99].

Катализатор  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{CeCl}_3\text{Mg}_2 \cdot 2\text{TMEDA-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  при  $\text{Al} : \text{Ce} \geq 4$  тоже дает полизопрен, содержащий около 50% *цис*-звеньев. Образование *цис*- и *транс*-звеньев включает стадию анти-*син*-изомеризации активного центра [100].

Полученные данные свидетельствуют о том, что при наличии магниевой компоненты в лантанидном активном центре изменяются микроструктура и молекулярная масса полидиена, характер влияния природы углеводородного растворителя на активность и стереоспецифичность катализатора. Иными словами, роль магнийорганической компоненты столь существенна, что не может быть сведена только к функции носителя. К тому же до сих пор не наблюдали образование полидиенов на моногалоидных лантанидорганических производных; в работах [98–100] зафиксирована полимеризация диена на сложных магнийсодержащих комплексах, основу которых можно рассматривать как  $\text{R}_2\text{LnCl}$ . В связи со всеми этими результатами следует учесть способность  $\text{MgCl}_2$  быть донором хлор-анионов, и выдвинутые недавно представления о том, что  $\text{MgCl}_2$  является скорее промотором катализатора, а не его носителем [101].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ имеющихся результатов показывает, что магнийорганические соединения сами по себе или в составе разнообразных многокомпонентных систем различного типа способны катализировать полимеризацию сопряженных диенов.

В неполярной углеводородной среде эти соединения образуют полимерные структуры и, возможно, поэтому как самостоятельные инициаторы чрезвычайно малоактивны. К тому же при полимеризации бутадиена может происходить циклизация растущих цепей и как следствие прекращение их дальнейшего роста; в случае же изопрена это явление выражено слабее и указанный мономер полимеризуется быстрее бутадиена. Однако магнийорганические соединения способны давать достаточно активные катализитические системы анионного типа, входя в их состав с функцией алкилирующего агента по отношению к щелочному или щелочно-земельному металлу.

Как сокатализаторы в ионно-координационных системах типа Циглера–Натта магнийорганические соединения значительно уступают триалкилалюминию, и их использование с практической точки зрения пока не представляется целесообразным. Однако исследование полимеризации и сополимеризации диенов на системах с магнийсодержащей компонентой открывает

возможности получения информации о механизме действия подобных катализаторов, используемых прежде всего при производстве полиолефинов, о составе их активных центров. В аналогичном аспекте можно расценивать и то, что магнийорганические соединения позволяют получать индивидуальные органические производные различных переходных металлов, которые моделируют активные центры в катализаторах Циглера–Натта. И если ценность магнийсодержащей компоненты как своеобразного инструмента при изучении действия ионно-координационных катализаторов не вызывает сомнений, то перспектива их практического применения при полимеризации диенов пока неясна, что в немалой степени обусловлено малой изученностью этого вопроса и отсутствием обнадеживающих результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bryce-Smith D., Cox G.F. // J. Chem. Soc. 1958. № 3. P. 1050.
2. Strohmeier W. // Chem. Ber. 1955. B. 88. № 8. S. 1218.
3. Smith W.N. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 64. № 1. P. 25.
4. Ziegler K., Holzkamp E. // J. Liebigs Ann. Chem. 1957. B. 605. S. 93.
5. Weiss E. // J. Organomet. Chem. 1964. V. 2. № 4. P. 314.
6. Ashby E.C. // Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. № 3. P. 545.
7. Voorbergen P., Blomberg C., Bickelhaupt F. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 40. № 2. P. 225.
8. Kamienski C.W., Eastham J.F. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 4. P. 1116.
9. Glaze W.H., Selman C.N. // J. Organomet. Chem. 1966. V. 5. № 5. P. 477.
10. Malpass D.B., Fannin L.W. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 93. № 1. P. 1.
11. Барышников Ю.Н., Кибкало Л.Н., Веселовская Е.В. // Химия элементоорганических соединений. Межвуз. сб. Горький, 1983. С. 6.
12. Гуринович Н.Н., Валенко А.Я., Тычинская Л.Ю., Скаковский Е.Д. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 5. С. 66.
13. Бреслер Л.С., Кульвелис Ю.И., Лубнин А.В. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 6. С. 1306.
14. Fujita K., Ohnuma Y., Yasuda H., Tani H. // J. Organomet. Chem. 1976. V. 113. № 3. P. 201.
15. Багдасарьян А.Х., Бейлин С.И., Воллерштейн Е.Л., Долгоплоск Б.А., Фролов В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 4. С. 243.
16. Yasuda H., Nakano Y., Natsukawa K., Tani H. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 586.
17. Narita T., Kunitake Y., Tsuruta T. // Makromol. Chem. 1975. B. 176. № 11. S. 3371.
18. Gaylord N.G., Kossler I., Stolka M., Vodehnal J. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 9. P. 3969.
19. Байдакова З.М., Кристальный Э.В., Басова Р.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 2. С. 75.
20. Van Fo-sun, Dolgoplotsk B.A., Erusalimskii B.L. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 4. С. 541.
21. Erusalimskii B.L., Wang Fo-sung, Kavunenko A.P. // J. Polym. Sci. 1961. V. 53. P. 27.
22. Долгоплоск Б.А., Ерусалимский Б.Л., Кавуненко А.П., Меркульева А.В. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 9. С. 1333.
23. Высоцкая Т.Б., Корнилова Т.А., Шмагин В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 616.
24. Ерусалимский Б.Л., Меркульева А.В., Байкова Н.П. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 5. С. 798.
25. Hsieh H.L., Wang I.W. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 299.
26. Pat. 3716495 USA. 1973 // Chem. Abstrs. 1973. V. 78. № 22. 137100 n.
27. Pat. 3822219 USA. 1974 // Chem. Abstrs. 1974. V. 81. № 22. 136762 e.
28. Pat. 3847883 USA. 1974 // Chem. Abstrs. 1975. V. 82. № 10. 58590 b.
29. Pat. 4139490 USA. 1979 // Chem. Abstrs. 1979. V. 90. № 24. 188324 u.
30. Заявка 60-197748 Япония. 1985 // РЖХим. 1986. 22 У13.
31. Заявка 60-197749 Япония. 1985 // РЖХим. 1986. 22 У12.
32. Eur. Pat. 234512. 1986 // Chem. Abstrs. 1988. V. 108. № 10. 76093 b.
33. Pat. 4616085 USA. 1986 // Chem. Abstrs. 1987. V. 106. № 6. 34416 n.
34. Pat. 1234409 Jpn. 1989 // Chem. Abstrs. 1990. V. 112. № 12. 99511 h.
35. Pat. 1259016 Jpn. 1989 // Chem. Abstrs. 1990. V. 112. № 18. 160235 q.
36. Заявка 388805 Япония. 1991 // РЖХим. 1993. 22 C460.
37. Заявка 2663938 Франция. 1991 // РЖХим. 1992. 22 C207.
38. Пат. 5326838 США. 1994 // РЖХим. 1996. 3 C227.
39. Boustany K.S., Bernauer K., Jacot-Guillarmod A. // Helv. chim. acta. 1967. V. 50. № 4. P. 1080.
40. Boustany K.S., Bernauer K., Jacot-Guillarmod A. // Helv. chim. acta. 1967. V. 50. № 5. P. 1305.
41. Giannini U., Zucchini U. // Chem. Commun. 1968. № 16. P. 940.
42. Zucchini U., Albizzati E., Giannini U. // J. Organomet. Chem. 1971. V. 26. № 3. P. 357.
43. Гузман И.Ш., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 4. С. 856.
44. Гузман И.Ш., Шараев О.К., Чигир Н.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1932.
45. Бейлин С.И., Бондаренко Г.Н., Вдовин В.М., Долгоплоск Б.А., Маркевич И.Н., Наметкин Н.С.,

- Полетаев В.А., Свергун В.И., Сергеева М.Б. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. № 6. С. 1347.*
46. *Weber J.B., Porret J., Jacot-Guillarmod A. // Helv. chim. acta. 1978. V. 61. № 8. P. 2949.*
47. *Dubsky G.J., Boustanly K.S., Jacot-Guillarmod A. // Chimia. 1970. V. 24. № 1. P. 17.*
48. *Tabacchi R., Boustanly K.S., Jacot-Guillarmod A. // Helv. chim. acta. 1970. V. 53. № 8. P. 1971.*
49. *Яковлева О.Н., Шараев О.К., Мицсеров К.Г., Выдрина Т.К., Бондаренко Г.Н., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. № 3. С. 593.*
50. *Бейлин С.И., Маркевич И.Н., Гольштейн С.Б., Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. № 4. С. 837.*
51. *Орешкин И.А., Черненко Г.М., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 169. № 5. С. 1102.*
52. *Read A.F., Wailes P.C. // Austral. J. Chem. 1966. V. 19. № 2. P. 309.*
53. *Ibekwe S.D., Miatt J. // J. Organomet. Chem. 1971. V. 31. № 3. P. C65.*
54. *Разуваев Г.А., Латяева В.Н., Линева А.Н., Дроботенко В.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 4. С. 876.*
55. *Багдасарьян А.Х., Кофман В.Л., Фролов В.М., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 1. С. 102.*
56. *Beier P., Hartung H., Heublein G., Kreisel G., Schuetz H., Seidel W., Stadermann D. // Acta Polymerica. 1986. V. 37. № 5. P. 299.*
57. *Thiele K.H., Opitz R., Kohler E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 435. № 8. S. 45.*
58. *Lugli G., Marconi W., Mazzei A., Palladino N., Pedretti U. // Inorg. Chim. Acta. 1969. V. 3. № 2. P. 253.*
59. *Seyam A.M. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 58. № 1. P. 71.*
60. *Seyam A.M. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 110. № 2. P. 123.*
61. *Долгоплоск Б.А., Романов Л.М., Ерусалимский Б.Л., Богомольный В.Я. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 115. № 4. С. 731.*
62. *Yamaji I. // Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi. 1968. V. 26. № 2. P. 167 / Chem. Abstrs. 1968. V. 68. № 24. 105868 w.*
63. *Yamaji I. // Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku. 1969. V. 64. № 4. P. 143 / Chem. Abstrs. 1969. V. 71. № 16. 71654 t.*
64. *Yamaji I. // Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku. 1969. V. 64. № 4. P. 151 // Chem. Abstrs. 1969. V. 71. № 16. 71657 w.*
65. *Бреслер Л.С., Кисин К.В., Лубнин А.В., Марасанова Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2103.*
66. *Бреслер Л.С., Кисин К.В., Лубнин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2088.*
67. *Jenkins D.K. // Polymer. 1982. V. 23. № 13. P. 1971.*
68. *Захаров В.А., Букатова З.К., Махтаруллин С.И., Чумаевский Н.Б., Ермаков Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 496.*
69. *Makino K., Tsuda K., Takaki M. // Polym. Bull. 1991. V. 26. № 4. P. 371.*
70. *Pat. 3554998 USA. 1971 // Chem. Abstrs. 1971. V. 74. № 14. 65284 t.*
71. *Pat. 1645489 Ger. 1971 // Chem. Abstrs. 1971. V. 75. № 6. 37612 a.*
72. *Pat. 2513206 Ger. 1975 // Chem. Abstrs. 1976. V. 84. № 6. 32343 q.*
73. *Pat. 1171597 Brit. 1969 // Chem. Abstrs. 1970. V. 72. № 10. 44811 f.*
74. *Лубнин А.В., Мусеева В.Г., Генкин А.Н., Бреслер Л.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 3. С. 662.*
75. *Li Sh., Wu G., Sun L. // Catal Olefin Polym.: Proc. Int. Symp. Recent Dev. Olefin Polym. Catal. Amsterdam, 1990. P. 245.*
76. *Dassaud J.P., Guyot A., Spitz R. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 9. S. 2631.*
77. *Wester T.S. // IUK-tes. Norg. tekhn. hogsk. 1994. № 76. РЖХим. 1995. 21 C235.*
78. *Jenkins D.K. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 147.*
79. *Чигир Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 47.*
80. *Чигир Н.Н., Гузман И.Ш., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 375.*
81. *Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Борисов Г.К., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 2. С. 333.*
82. *Воллерштейн Е.Л., Глебова Н.Н., Гольштейн С.Б., Завадовская Э.Н., Шараев О.К., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 1. С. 140.*
83. *Заявка 2118199 Великобритания. 1983 // РЖХим. 1984. 12 С303.*
84. *Eur. Pat. 91287. 1983 // Chem. Abstrs. 1983. V. 99. № 26. 213061 b.*
85. *Pat. 3523613 Ger. 1986 // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. № 2. 6978 h.*
86. *Пат. 4931376 США. 1990 // РЖХим. 1991. 21 C475.*
87. *Eur. Pat. 318052. 1989 // Chem. Abstrs. 1989. V. 111. № 16. 135792 г.*
88. *Заявка 1139608 Япония. 1989 // РЖХим. 1990. 20 С645.*
89. *Заявка 1-297415 Япония. 1989 // РЖХим. 1990. 24 С501.*
90. *Pat. 2140435 Brit. 1984 // Chem. Abstrs. 1985. V. 102. № 20. 167341 y.*
91. *Jenkins D.K. // Polymer. C. 26. № 1. P. 152.*
92. *Pan E., Hu J., Zhang C. // Yingyong Huaxue. 1985. V. 2. № 3. P. 34 / Chem. Abstrs. 1985. V. 103. № 24. 196473 u.*
93. *Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Сабиров З.М., Глуховской В.С., Литвин Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 163.*
94. *Xu L., Hu J., Zhong C., Tang X. // Petrochem. Technol. 1993. V. 22. № 12. P. 799 / РЖХим. 1995. 14 C163.*

95. Антипов Е.М., Купцов С.А., Шклярук Б.Ф., Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Подольский Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 811.
96. Мушина Е.А., Гавриленко И.Ф., Бородина И.А., Тинякова Е.И., Антипов Е.М., Бондаренко Г.Н., Подольский Ю.Я., Фролов В.М., Габутдинов М.С., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 453.
97. Zhuang S., Qiu W., Huang Z. // J. Fudan Univ. Nat. Sci. 1993. V. 32. № 1. P. 98 // РЖХим. 1994. 1 B111.
98. Jin Y., Li F., Pei F., Wang F., Sun Y. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4397.
99. Li F., Jin Y., Pei F., Wang F., Sun Y. // Chin. J. Appl. Chem. 1994. V. 11. № 3. P. 104 // РЖХим. 1995. 9 C335.
100. Li F., Jin Y., Pei E., Wang F., Wu W. // J. Macromol. Sci. A. 1994. V. 31. № 2. P. 273.
101. Sobota P. // STEPOL'94: Int. Symp. Synth., Struct. and Ind. Aspects Stereospecif. Polymeriz. Milano, 1994. P. 40 // РЖХим. 1995. 3 C227.

## Organomagnesium Compounds in Diene Polymerization

**Yu. B. Monakov, N. G. Marina, N. V. Duvakina, and V. L. Zolotarev**

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 455054 Bashkortostan, Russia*

**Abstract**—The data on the catalytic and cocatalytic activities of organomagnesium compounds in polymerization of dienes are reviewed. Some problems concerning the synthesis and state of these compounds in solutions and their use for preparing organometallic derivatives of a number of transition metals are considered.