

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2001, том 43, № 2, с. 197–203

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.315

ОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ НЕПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА И ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА ЦИГЛЕРА-НАТТА¹

© 2001 г. Ю. Б. Монаков, З. М. Сабиров, Н. В. Дувакина,
Е. А. Глухов, О. А. Пономарева, Л. В. Спирихин

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450098 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 23.05.2000 г.

Принята в печать 21.06.2000 г.

Исследованы закономерности сополимеризации бутадиена с изопреном и изменения микроструктуры сополимеров в ряду катализитических систем $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBF}-\text{Mg}(\text{n-}\text{C}_4\text{H}_9)(\text{изо-}\text{C}_8\text{H}_{17})$, $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ и $\text{TiCl}_4-\text{Mg}(\text{n-}\text{C}_4\text{H}_9)(\text{изо-}\text{C}_8\text{H}_{17})$. Найдено, что замена алюминийорганической компоненты на магнийорганическую приводит к полной инверсии стереоспецифичности действия лантанидной катализитической системы (система из *цис*- становится *транс*-регулирующей) и к значительному возрастанию содержания *транс*-1,4-звеньев в сополимере (до 60% в бутадиеновой части и до 40% в изопреновой части) – для титановой системы. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что в катализитической системе возможно существование набора активных центров, образующихся на основе соединений $\text{R}_n\text{MtCl}_{3-n}$ (где $\text{Mt} = \text{Nd}, \text{Ti}$, $n = 1-3$) и их комбинаций с соединением непереходного металла. Эти центры отличаются по реакционной способности и стереоспецифичности действия. Их вид и вклад в стереоспецифичность определяются природой алкилирующего агента, которым является металлоорганическое соединение непереходного металла.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что катализ полимеризации диенов под влиянием систем Циглера–Натта осуществляется соединениями переходных металлов, содержащими связь металл–алкил (арил), причем стереоспецифичность действия определяется природой как переходного металла, так и связанных с ним лигандов. Например, при использовании катализически активных соединений со связями Ln-Hal (где Ln – лантанид, Hal – галоген) образуются полидиены с высоким содержанием *цис*-звеньев, а безгалоидные катализитические системы на основе соединений *d*-элементов приводят обычно к 1,2- и 3,4-полимерам бутадиена и изопрена соответственно [1, 2]. Очевидно также, что органические соединения непереходного металла (сокатализа-

тора), осуществляющие реакцию алкилирования, могут влиять на лигандное окружение переходного металла, а следовательно, и на стереоспецифичность действия образующихся в системе активных центров. Тем не менее в большинстве случаев изменение природы сокатализатора слабо влияет на стереоспецифичность действия катализитической системы. Например, для *цис*-регулирующих лантанидных катализаторов использование различных алюминийорганических соединений почти не изменяет содержание *цис*-1,4-звеньев в полидиенах [2], а при использовании *транс*-регулирующих систем, таких как LnX_3 (где $\text{X} = \text{R}'\text{O}; \text{R}'\text{COO}$) замена R_3Al на R_2Mg также приводит к слабому изменению содержания *транс*-звеньев в ПБ (с 85–92 до 90–97%) [3]. Аналогичный эффект наблюдается и для системы на основе TiCl_4 , для которой замена AlR_3 на RMgHal приводит к пони-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33437).

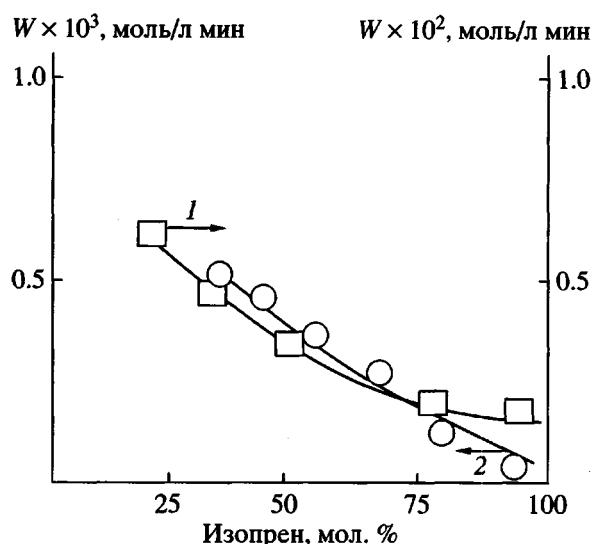


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации бутадиена с изопреном в толуоле под действием катализитических систем I (1) и II (2) при 25°C от содержания изопрена в исходной смеси. $c_m = 1.5$ (1) и 3.04 моль/л (2).

жению содержания *цис*-1,4-звеньев в полизопрене с 94 [4, 5] до 87% [6].

Недавно было обнаружено, что при гомополимеризации бутадиена и изопрена под действием галоидсодержащей лантанидной катализитической системы $NdCl_3 \cdot 3TB\Phi-AlR_3$ ($TB\Phi$ – трибутилфосфат) замена алюминийорганической компоненты AlR_3 на магнийорганическую $MgRR'$ приводит к полной инверсии стереоспецифичности действия: система из *цис*-регулирующей превращается в *транс*-регулирующую [7].

Одной из гипотез, позволяющей объяснить наблюдавшиеся эффекты, является формирование в катализитической системе нескольких типов активных центров. В связи с этим целью настоящей работы было исследование закономерностей сополимеризации бутадиена с изопреном, а также изменения микроструктуры сополимеров в ряду катализитических систем $NdCl_3 \cdot 3TB\Phi-Al(изо-C_4H_9)_3$ (I), $NdCl_3 \cdot 3TB\Phi-Mg(n-C_4H_9)(изо-C_8H_{17})$ (II), $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$ (литературные данные [8]) (III) и $TiCl_4-Mg(n-C_4H_9)(изо-C_8H_{17})$ (IV) и интерпретация полученных результатов с позиций возможного распределения активных центров по стереоспецифичности действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию бутадиена с изопреном проводили при 25°C в толуоле в стеклянных ампулах в условиях, принятых для ионно-координационных

катализитических систем. Суммарная концентрация мономеров составляла 1.5–3.0 моль/л, концентрация лантанидной и титановой компоненты 1×10^{-3} моль/л. Компоненты катализитической системы вводили в раствор сомономеров раздельно – сначала органическое соединение непереходного металла, затем лантанидную (или титановую) компоненту; мольное соотношение $Al : Nd = 15$, $Mg : Nd = 11$, $Al : Ti = 1.1 : 1$ [8], $Mg : Ti = 1$. Состав сополимеров оценивали по данным спектроскопии ЯМР 1H ("Bruker AM-300"). Микроструктуру бутадиеновых и изопреновых звеньев в сополимерах рассчитывали по данным ИК-спектров с привлечением данных спектроскопии ЯМР ^{13}C . Константы сополимеризации рассчитывали по методу Келена–Тюдеша [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании сополимеризации под действием лантанидных катализитических систем I и II найдено, что с увеличением доли изопрена в мономерной смеси скорость сополимеризации уменьшается (рис. 1). Молекулярная масса $[\eta]$ сополимеров, полученных под действием системы II, значительно ниже, чем полученных под действием системы I. Так, $[\eta]$ сополимера, содержащего 25% бутадиеновых звеньев, составляет 0.1 дл/г при полимеризации под действием системы II и 3.5 – для системы I. При этом скорость сополимеризации под действием катализитической системы II на порядок ниже по сравнению с системой I, даже при более высокой суммарной концентрации мономеров в первом случае. Наличие в спектрах ЯМР ^{13}C сигналов, соответствующих диадам бутадиен–изопрен, подтверждает образование истинных сополимеров бутадиена с изопреном. Произведение констант сополимеризации для обеих систем близко к единице (табл. 1), что свидетельствует об образовании статистических сополимеров. Во всех случаях в сополимерах содержится больше бутадиена, чем в исходной смеси. Однако при использовании катализитической системы II, содержащей магнийорганическую компоненту, наблюдается большее расхождение в величинах относительных активностей бутадиена и изопрена (r_b/r_u), т.е. в этом случае полимеры менее однородны по составу.

Наиболее важным результатом является то, что (как и в случае гомополимеризации бутадиена) замена алюминийорганической компоненты на магнийорганическую приводит к полной инверсии стереоспецифичности действия лантанидной катализитической системы. Так, сополимеры, полученные под действием катализитической сис-

Таблица 1. Константы сополимеризации бутадиена (r_b) и изопрена (r_n) под действием катализитических систем I–IV

Катализитическая система	r_b	r_n	$r_b \times r_n$	r_b/r_n
I	1.69	0.54	0.90	3.13
II	3.32	0.34	1.13	9.76
III [8]	1.0	1.0	1.0	1.0
IV	5.62	0.17	0.95	33

темы I, характеризуются преимущественным содержанием *цис*-1,4-звеньев (табл. 2), а сополимеры, полученные под действием катализитической системы II, содержат главным образом *транс*-1,4-звенья (табл. 3).

При сополимеризации под действием катализитической системы I по мере обогащения исходной смеси мономеров изопреном происходит увеличение содержания *транс*-1,4-звеньев в бутадиеновой части за счет уменьшения количества *цис*-1,4-звеньев. Поскольку изопрен менее реакционноспособен, чем бутадиен, можно полагать, что

наблюдаемый эффект обусловлен увеличением вклада реакции *анти-син-изомеризации* "бутадиеновых" концевых звеньев растущих полимерных цепей [10].

Факт обращения стереоспецифичности (от *цис* к *транс*-) при переходе от катализитической системы I к системе II достаточно просто укладывается в известные для лантанидных систем закономерности. При использовании катализитической системы I можно ожидать формирования в системе активных центров типа $RNdCl_2$, R_2NdCl и их комбинаций с органическим соединением непереходного металла. Формирование центров типа R_3Nd при использовании AlR_3 практически исключается в соответствии с результатами работы [11].

Известно также, что активные центры в системах на основе $RNdCl_2$ и $RNdCl_2-AlR_3$ являются *цис*-регулирующими [12]. Что же касается центров в системах R_2NdCl и $R_2NdCl-AlR_3$, то они обычно предполагаются неактивными в полимеризации, по данным работы [12], в которой было показано, что *бис*-трифенилметиллантанидмонохлориды R_2LnCl (даже при добавлении AlR_3) не вызывают полимеризацию диенов. Однако следует отметить, что, как показано в этой же работе, сами по себе и трифенилметиллантаниддихлориды не вызывают полимеризацию диенов. Последнее обусловлено

Таблица 2. Микроструктура сополимеров бутадиена с изопреном, полученных под действием катализитической системы I

Опыт, №	Содержание в сополимере звеньев, мол. %		Содержание звеньев, мол. %				
	бутадиена	изопрена	бутадиеновая часть			изопреновая часть	
			<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-	<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-
1	100	0	94.7	4.8	0.5	–	–
2	87	13	93.1	6.1	0.8	98.5	1.5
3	80	20	92.3	7.0	0.7	98.1	1.9
4	72	28	92.9	6.5	0.6	98.0	2.0
5	64	36	94.1	5.7	0.2	97.7	2.3
6	55	45	91.3	7.7	1.0	97.1	2.9
7	40	60	90.7	8.5	0.8	96.4	3.6
8	30	70	90.2	9.8	–	96.3	3.7
9	20	80	87.6	12.4	–	95.3	4.7
10	0	100	–	–	–	94.8	5.2

Таблица 3. Микроструктура сополимеров бутадиена с изопреном, полученных под действием катализитической системы II

Опыт, №	Содержание в сополимере звеньев, мол. %		Содержание звеньев, мол. %			
	бутадиена	изопрена	бутадиеновая часть		изопреновая часть	
			транс-1,4-	1,2-	транс-1,4-	3,4-
1	100	0	96.0	4.0	—	—
2	94.4	5.6	95.8	4.2	100	0
3	90.5	9.5	96.1	3.9	100	0
4	89.4	10.6	96.0	4.0	100	0
5	82.8	17.2	96.6	3.4	100	0
6	74.6	25.4	96.8	3.2	100	0
7	70.2	29.8	97.7	2.3	97.7	2.3
8	53.7	46.3	98.5	1.5	96.1	3.9
9	43.1	56.9	100	0	92.7	7.3
10	25.0	75.0	100	0	92.3	7.7
11	—	100	—	—	91.7	8.5

тем, что диены не внедряются по связи $\text{Ln}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Только при дополнительном введении небольших количеств AlR_3 трифенилметиллантанидхлориды становятся эффективными катализаторами *цис*-полимеризации вследствие протекания обменной реакции $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{ClLnCl}_2 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 \rightarrow \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{LnCl}_2 + (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, приводящей к образованию соединения со связью *изо-C₄H₉-Ln*, по которой и протекает полимеризация [11]. Можно полагать, что при использовании *бис*-трифенилметиллантанидхлорида в системе $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C})_2\text{LnCl}_2 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ не происходит реакции алкилирования, в результате которой могло бы образоваться соединение с активной связью *изо-C₄H₉-Ln*. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты работы по изучению взаимодействия алюминийорганических соединений с хлоридами неодима, показывающие, что при взаимодействии LnHal_3 с AlR_3 (при $\text{Al} : \text{Nd} = 15$) наиболее вероятно образование моно- и дизобутилнеодимхлоридов; формирование полностью алкилированного соединения $(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Nd}$ маловероятно [11]. В связи с этим нельзя исключать и возможную активность соединений RLnCl_2 , поскольку в

нашем случае R представляет собой не $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, а *изо-C₄H₉*. В таком случае связь *изо-C₄H₉-Ln* в активных центрах существует изначально.

Пока нет предположений о стереоспецифичности действия активных центров типа $\text{R}_2\text{NdCl}-\text{AlR}_3$. Однако, учитывая, что на таких центрах возможен одновременный рост двух полимерных цепочек (по двум связям R-Nd), можно лишь предполагать их пониженную реакционную способность (в силу больших стерических затруднений) по сравнению с центрами типа $\text{RNdCl}_2-\text{AlR}_3$. По крайней мере либо вследствие их пониженной реакционной способности в целом, либо вследствие того, что молекулы атакующих мономеров будут поочередно внедряться в разные цепи, время между последовательными актами внедрения мономера в цепь на центрах типа $\text{R}_2\text{NdCl}-\text{AlR}_3$ будет больше, чем при полимеризации под действием центров типа $\text{RNdCl}_2-\text{AlR}_3$. В силу этого для центров типа $\text{R}_2\text{NdCl}-\text{AlR}_3$ возможно более интенсивное протекание реакции *анти-син-изомеризации*, и, следовательно, появление в системе таких центров будет уменьшать содержание *цис-1,4*-звеньев в полидиенах.

Таблица 4. Микроструктура сополимеров бутадиена с изопреном, полученных под действием катализитической системы IV

Опыт, №	Содержание в сополимере звеньев, мол. %		Содержание звеньев, мол. %					
	бутадиена	изопрена	бутадиеновая часть			изопреновая часть		
			<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-	<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	
1	100	0	22	68	10	—	—	
2	90	10	19	71	10	80	20	
3	75	25	18	72	10	81	19	
4	60	40	16	74	10	80	20	
5	55	45	16	74	10	79	21	
6	30	70	16	74	10	76	24	
7	10	90	15	75	10	66	34	
8	0	100	—	—	—	60	40	

Проявление *транс*-регулирования галоидсодержащей системой II, по-видимому, обусловлено преимущественным образованием катализитически активного безгалоидного алкильного производного неодима типа R_3Nd в ходе взаимодействия между исходными компонентами катализатора. Примеры полной замены хлорид-ионов на углеводородные радикалы в реакции хлорида *f*-элемента с магнийорганическим соединением известны [13, 14]. В пользу такого предположения свидетельствует и идентичность микроструктуры полибутадиена, образующегося под действием катализитической системы II, с микроструктурой полимеров, формирующихся под действием одного R_3Nd .

Что же касается сополимеризации диенов под действием титановой катализитической системы III, вначале отметим, что при гомополимеризации изопрена под действием этой системы образуется полизопрен с преимущественным содержанием *цис*-1,4-звеньев (до 98%), а при полимеризации бутадиена формируется полимер со смешанной структурой: *цис*-1,4-звенья – 70%, *транс*-1,4-звенья – 25% и 1,2-звенья – 5% [15]. При сополимеризации бутадиена с изопреном под действием системы III структура образующегося сополимера практически такая же, как при гомополимеризации [8].

При переходе к катализитической системе IV значительно изменяется микроструктура полиме-

ров по сравнению с полимеризацией под действием системы III: увеличивается количество *транс*-1,4-звеньев за счет уменьшения *цис*-1,4-звеньев. Так, при гомополимеризации содержание *цис*-1,4-звеньев в полизопрене составляет 60%, *транс*-1,4-звеньев – 40%; в ПБ содержание *цис*-1,4-звеньев уменьшается до 22%, доля *транс*-1,4-звеньев возрастает до 68% и немного увеличивается количество 1,2-звеньев (до 10%) (табл.4).

Скорость полимеризации при переходе к системе IV снижается в 3–4 раза по сравнению с системой III. Выход сополимера и его характеристическая вязкость уменьшаются при увеличении мольной доли изопрена в исходной смеси (рис. 2).

Возможно, что при использовании $MgRR'$ (при $Mg : Ti = 1$) происходит более глубокое алкилирование $TiCl_4$, чем в случае AlR_3 , но не в такой степени, как для неодимсодержащей катализитической системы II. Последнее может быть обусловлено тем, что для лантанидной системы использовали более высокое соотношение $Mg : Nd = 11$. В этом случае вкладом центров типа TiR_3 можно пренебречь. В пользу пренебрежения вкладом центров типа TiR_3 свидетельствует и тот факт, что под действием, например, трибензилтитана образуется полибутадиен с преимущественным содержанием 1,2-звеньев (60–83%) [1], тогда как в сополимере,

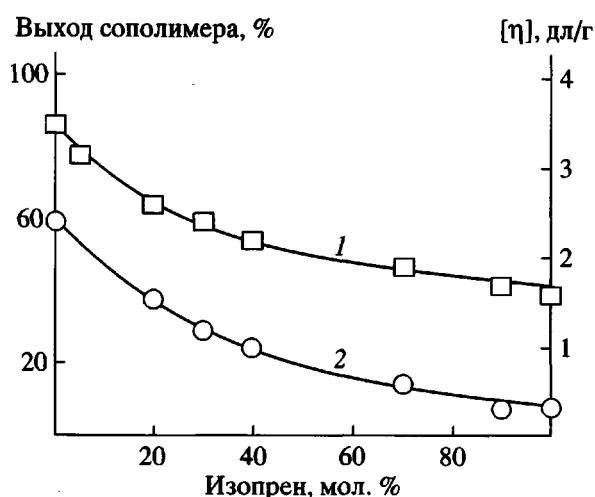


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера бутадиена с изопреном (1) и характеристической вязкости (2) от содержания изопрена в исходной смеси при сополимеризации под действием системы IV ($c_M = 1$ моль/л) при 25°C. Время полимеризации 1 ч.

полученном под действием системы IV, содержание 1,2-звеньев составляет 10%.

В таком случае изменение микроструктуры можно связать с увеличением роли активных центров типа $R_2TiCl-AlR_3$, на которых возможно более интенсивное протекание анти-син-изомеризации. Полученные результаты (табл. 4) в принципе подтверждают этот вывод. При увеличении в исходной смеси содержания изопрена (который менее реакционноспособен, чем бутадиен) в бутадиено-вой части сополимера уменьшается содержание *цикло-1,4*-звеньев от 22 до 15%, в то время как содержание *транс-1,4*-звеньев увеличивается до 75%. В свою очередь при повышении содержания бутадиена в исходной смеси в изопреновой части сополимера происходит увеличение содержания *цикло-1,4*-звеньев от 60 до 80% за счет уменьшения содержания *транс-1,4*-звеньев от 40 до 20%.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что как при гомополимеризации [16], так и при сополимеризации диенов под действием каталитических систем ионно-координационного типа возможно существование набора активных центров, образующихся на основе соединений R_nMCl_{3-n} ($n = 1-3$) и их комбинаций с металлоорганическим соединением непереходного металла. Эти центры отличаются по реакционной способности и стереоспецифичности действия. Их вид и вклад в стереоспецифичность

действия (при прочих равных условиях) определяются природой алкилирующего агента, которым является органическое соединение непереходного металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1653.
- Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
- Jenkins D.K. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 147.
- Болдырева И.И., Долгоплоск Б.А., Кроль В.А., Рейх В.Н. // Хим. наука и пром-сть. 1957. Т. 2. № 3. С. 391.
- Natta G., Porri L., Carbonaro A. // Atti. Accad. Naz. Lincei VIII. 1961. V. 31. P. 189.
- Долгоплоск Б.А., Романов Л.М., Ерусалимский Б.Л., Богомольный В.Я. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 115. № 4. С. 731.
- 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.
- Бреслер Л.С., Долгоплоск Б.А., Колечкова М.Ф., Кропачева Е.Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 3. С. 357.
- Kelen F.J., Tudos F. // J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
- Завадовская Э.Н., Яковлев В.А., Тинякова Е.И., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 54.
- Авдеева О.Г., Шараев О.К., Маркевич И.Н., Тинякова Е.И., Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 367.
- Lugli G., Marconi W., Mazzei A., Palladino N., Pedretti U. // Inorg. Chim. Acta. 1969. V. 32. № 2. C. 367.
- Thiele K.H., Opitz R., Koehler E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 435. S. 45.
- Бабицкий Б.Д., Долгоплоск Б.А., Кроль В.А. // Хим. наука и пром-сть. 1957. Т. 2. С. 392.
- Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.

A Non-Transition-Metal Organic Compound and the Nature of Active Centers in Diene Copolymerization Initiated by Ziegler–Natta Catalysts

**Yu. B. Monakov, Z. M. Sabirov, N. V. Duvakina, E. A. Glukhov,
O. A. Ponomareva, and L. V. Spirikhin**

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450098 Bashkortostan, Russia*

Abstract—The regularities of butadiene copolymerization with isoprene and the microstructure of the copolymers produced using a series of catalytic systems $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TB}\Phi\text{-Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(iso\text{-C}_8\text{H}_{17})$, $\text{TiCl}_4\text{-Al(iso-C}_4\text{H}_9)_3$, and $\text{TiCl}_4\text{-Mg}(n\text{-C}_4\text{H}_9)(iso\text{-C}_8\text{H}_{17})$ were studied. It was shown that for the titanium systems, the replacement of an organoaluminum component by an organomagnesium one leads to a complete inversion of the stereospecificity of a lanthanide catalytic system (a *cis* regulating system turns into a *trans* regulating one) and causes a significant increase in the content of *trans*-1,4 units in the produced copolymer (up to 60% in a butadiene part and up to 40% in an isoprene part). Based on experimental evidence, it is inferred that, in the catalytic systems under study, a set of active centers is formed from the $\text{R}_n\text{MtCl}_{3-n}$ compounds (where $\text{Mt} = \text{Nd}$ and Ti , $n = 1\text{--}3$) and their combinations with non-transition-metal compounds. These centers are distinguished by reactivity and stereospecificity, and their type and contribution to the stereospecificity of the examined catalysts are controlled by the nature of an alkylating agent, that is, by a non-transition-metal organic compound playing the role of this agent.