

УДК 541.124

**МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ
В ПРОЦЕССАХ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

Б. А. Долгоплоск

Обобщены результаты экспериментальных исследований по применению индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов для стереоспецифической полимеризации диенов. Установлена связь между природой металлов и окружающих его лигандов и микроструктурой полимерной цепи. Обсуждена природа активных центров, осуществляющих различные типы стереорегулирования, и механизм формирования звеньев. Рассмотрены особенности процесса сополимеризации в координационных системах. Освещены итоги исследований механизма реакций раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов; приведены доводы в пользу цепного характера процесса и карбеновой природы активных центров; рассмотрен механизм отдельных стадий этого процесса.

Библиография — 207 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2027
II. Полимеризация диенов под влиянием металлоорганических соединений переходных металлов	2027
III. Раскрытие циклоолефинов	2051

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей статье обобщаются итоги проведенных экспериментальных исследований по металлоорганическому катализу в процессах стереоспецифической полимеризации диенов и циклоолефинов. Проведенные исследования посвящены в основном выяснению природы активных центров, характеризующихся различной стереоспецифичностью действия при полимеризации сопряженных диенов, и изучению механизма нового типа цепных реакций — полимеризации циклоолефинов и метатезиса олефинов под влиянием карбеновых комплексов переходных металлов. В основу статьи положены главным образом итоги работы нашей лаборатории в этой области. В статье не рассматриваются методы синтеза металлоорганических соединений переходных металлов и их специфические свойства.

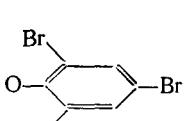
II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

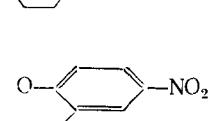
Системы Циглера — Натта, состоящие в основном из алюминий-органических соединений и солей переходных металлов, нашли широкое применение в промышленности для синтеза стереорегулярных полимеров олефинов и диенов. Изучению этих вопросов посвящено огромное количество научных статей, обзоров и патентов. Мы лишь кратко коснемся состава основных типов систем, применяемых для стереоспецифической полимеризации диенов, и рассмотрим некоторые вторичные реакции в цепи полимера, приводящие к нарушению структуры цепи.

цис-Полиизопрен, аналогичный по структуре и свойствам натуральному каучуку, был получен^{1, 2} на основе классической циглеровской системы $(C_2H_5)_3Al - TiCl_4$. Различные модификации этой системы, включающие четыреххлористый титан, в дальнейшем были применены для промышленного получения *цис*-полиизопрена. Эта система оказалась недостаточно стереоспецифичной для бутадиена³. Последующие исследования показали, что системы, содержащие четырехиодистый титан или смешанные галогениды титана, обеспечивают повышение содержания *цис*-бутадиеновых звеньев⁴⁻⁶ до 90—95 %. Для получения *цис*-полибутидана были применены также системы, состоящие из алкилалюминий-галогенида и солей кобальта или никеля⁷⁻¹². Кристаллические *транс*-полибутидан и *транс*-полиизопрен были получены под влиянием алюминийорганических соединений и галогенидов ванадия^{13, 14} и высших окислов хрома, нанесенных на алюмосиликат¹⁵. Системы на основе металлоорганических соединений алюминия и тетраалоксититана или хлористого кобальта обеспечивают получение стереорегулярных 1,2-полибутидана и 3,4-полиизопрена^{12, 16-19}.

С помощью систем Циглера — Натта получены *цис*- и *транс*-полипентадиены^{20, 21}, чередующиеся сополимеры бутадиена с пропиленом^{22, 23} и ряд других стереорегулярных полимеров и сополимеров диенов. Многие из этих систем содержат дополнительные компоненты (вода, кетоны, эфиры, кислоты Льюиса и т. д.), повышающие их эффективность и стереоспецифичность действия. По мере углубления исследований в области изучения механизма действия различных систем становилось все более очевидным, что главная роль в циглеровском катализе принадлежит переходным металлам и что рост цепи протекает по связи C — переходный металл. Однако сложность состава систем не позволила найти прямые экспериментальные подходы к изучению природы активных центров и механизма стереорегулирования. Наиболее перспективным в этом отношении направлением оказалось применение индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов, позволяющих непосредственно устанавливать связь между природой активных центров и стереоспецифичностью их действия. Широкий спектр действия указанных соединений определяется возможностью изменения валентного состояния металла и химической природы окружающих его лигандов.

В последние годы в нашей лаборатории были синтезированы стабильные, растворимые в углеводородах σ - и π -аллильные соединения различных переходных металлов и ряд производных на их основе (Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , Mo^{4+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+})²⁴⁻⁴¹, перечисленные ниже:

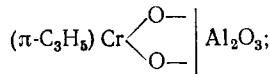
1. $(\pi-C_5H_5)_3Ti$, $[(CH_3)_3SiCH_2]_3Ti$, $\left(\pi-\text{C}_5H_5\right)_3Ti$;
 2. $[(CH_3)_3SiCH_2]_4Ti$, $[(CH_3)_3SiCH_2]_2TiCl_3$, $[(CH_3)_3SiCH_2]_2TiCl_2$;
 3. $(C_6H_5CH_2)_4Ti$, $(C_6H_5CH_2)_3TiX$ ($X=Cl, Br, I$)
 4. $\pi-RNiX$ ($R=C_3H_5$, C_4H_7 , C_5H_9 , ), $X=Cl, Br, I$,
- $OCOCCl_3$, $OCOCF_3$, 





5. $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{Cr}$, $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Cr}-\text{O}-|\text{SiO}_2$,

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_2\text{Cr}-\text{O}-|\text{SiO}_2$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_2\text{Cr}$;



6. $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{Co}$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{Fe}$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_2\text{Mn}$,

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{V}$;

7. $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}$, $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{MoX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , OCOCCl_3),

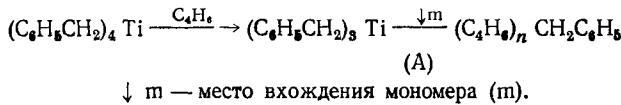
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{W}$ и его производные.

Большинство из этих соединений синтезированы впервые.

Наиболее стабильными при температурах 20—50° оказались соединения групп 1 и 2, π -пентенильные и π -циклогексенильные комплексы никеля и особенно π -аллильные комплексы хрома, химически связанные с SiO_2 (группа 5). Изучение катализитической активности и стереоспецифичности действия ряда индивидуальных металлоорганических соединений позволило непосредственно изучить природу активных центров, осуществляющих тот или иной тип стереорегулирования.

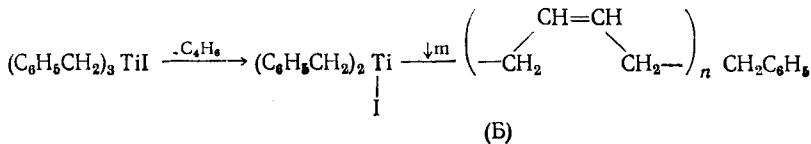
1. Металлоорганические соединения Ti^{4+}

Тетрабензилтитан в ароматических растворителях является эффективным катализатором гомогенной полимеризации^{34, 42}:



Проведенные исследования^{42, 43} показали, что на различных глубинах полимеризации активный центр (A) сохраняет три бензильные группы и одну растущую полимерную цепь. Титан остается в четырехвалентном состоянии, что указывает на достаточную стабильность металлоорганического соединения до 50°С. При полимеризации бутадиена полимерная цепь в основном состоит из 1,2-звеньев^{34, 42, 43}; в случае изопрена образуются все возможные типы структур (1,4-*цик*-, 1,4-*транс*-, 3,4- и 1,2-)⁴⁴.

Более эффективным катализатором, обеспечивающим формирование около 95% *цик*-звеньев, является трибензилтитаниодид^{42–44}:



Присутствие аниона иода непосредственно у реакционного центра вызывает обращение стереоспецифиности действия катализатора. В активном центре (B) титан сохраняется в четырехвалентном состоянии в ходе всего процесса полимеризации. Рассмотренные системы не имеют принципиальных отличий от металлоорганических соединений щелочных и щелочноземельных металлов, так как рост цепи протекает по обычной σ -связи С — металл.

ТАБЛИЦА 1

Стереоспецифичность действия $(C_6H_5CH_2)_3TiX$ и влияние доноров^{43, 44}

Мономер	Катализическая система	Микроструктура цепи, %			
		цис-	транс-	1, 2-	3, 4-
Бутадиен	R_4Ti	20	20	60	—
	R_3TiCl	35	19	46	—
	R_3TiBr	66	13	21	—
	R_3TiI	97	0,5	2,5	—
	$R_3TiI + 10(C_2H_5)_2O$	79	17	4	—
	$R_3TiI + 10TG\Phi$	27	14	59	—
Изопрен	R_4Ti	0	75	7	18
	R_3TiCl	19	36	6	39
	R_3TiBr	69	0	4	27
	R_3TiI	87	0	0	13
	$R_3TiI + 10(C_2H_5)_2O$	16	37	2	45
	$R_3TiI + 10TG\Phi$	7	16	9	68

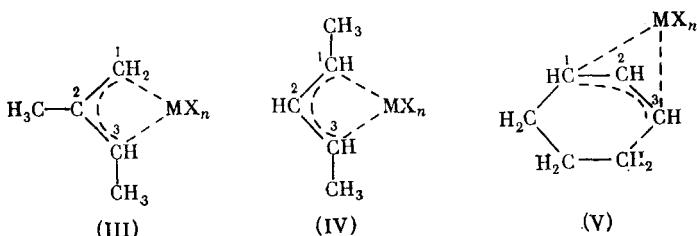
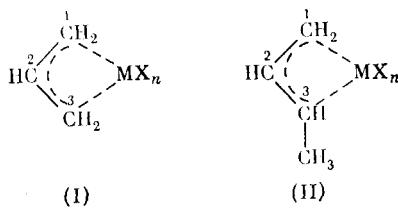
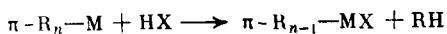
Характерные особенности бензильных производных Ti^{4+} будут отмечены ниже при рассмотрении процессов сополимеризации. В табл. 1 приводится микроструктура цепи при полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием различных бензильных производных Ti^{4+} ^{43, 44}. Содержание 1,4-цис-звеньев повышается в ряду $(C_6H_5CH_2)_3Ti < (C_6H_5CH_2)_3TiCl < (C_6H_5CH_2)_3TiBr < (C_6H_5CH_2)_3TiI$. Последнее в этом ряду металлоорганическое соединение является высокоизбирательным катализатором для получения цис-полимеров. Кислородсодержащие сольватирующие добавки, как и в случае литийорганических соединений, приводят к увеличению содержания транс- и 3,4-звеньев. Не исключена возможность, что в особо чистых условиях использование $(C_6H_5CH_2)_3TiI$ приводило бы к формированию только цис-звеньев.

2. π -Аллильные комплексы переходных металлов

Хорошо известно, что алкильные производные переходных металлов весьма нестойки и легко разлагаются в момент образования⁴⁵. Более высокая стабильность π -аллильных комплексов переходных металлов обусловлена донорно-дативным взаимодействием, в котором принимают участие π -электроны двойной связи и неподеленные d -электроны переходного металла^{46, 47}. π -Аллильные комплексы металлов общего формулы



активном центре при полимеризации диенов, и поэтому изучение специфических реакций таких комплексов в модельных условиях представляет существенный интерес для понимания механизма полимеризации; анти- и син-конфигурации π -аллильных комплексов соответствуют цис- и транс-состояниям концевого растущего звена. Магнийорганический синтез в эфирной среде приводит к образованию полি- π -аллильных производных (π -R_nM), из которых реакциями обмена с кислотами и другими соединениями получены^{27, 28, 48, 49} соответствующие производные по реакции:



Аллильные комплексы (I), (IV) и (V) характеризуются равнозначностью двух связей С—металл и более высокой стабильностью, особенно комплексы (IV) и (V), содержащие алкильные заместители у атомов в положениях 1 и 3.

В лаборатории металлоорганического катализа ИНХС АН СССР были синтезированы пентенильные комплексы Ti^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} ; некоторые из них оказались стабильными в растворах в течение длительного времени при комнатной температуре^{24, 25, 29}. Соединения типа (II) отвечают растущему звену цепи полибутадиена, (III) — наиболее вероятной конформации изопренового активного центра, (IV) и (V) — пентадиеновому и циклогексадиеновому активным центрам соответственно.

Аллил-, кротил-, пентенил- и циклогексенилникельгалогениды получали из соответствующих алкенилгалогенидов и карбонила никеля по реакции⁵⁰:

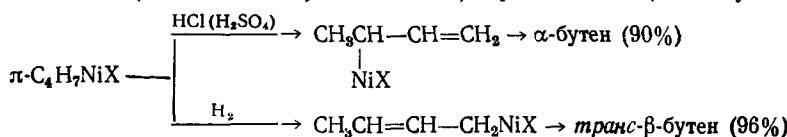


Следует отметить некоторые характерные для π -аллильных комплексов специфические превращения, представляющие интерес для понимания химической природы реакций в процессах полимеризации:

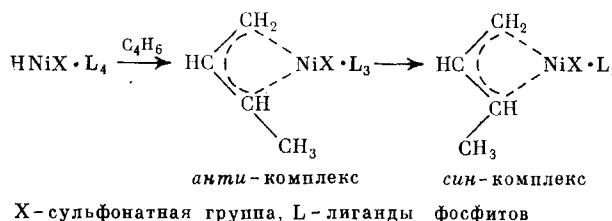


В присутствии воды или тетрагидрофурана (реакция *a*) устанавливается равновесие, которое может быть смещено вправо⁵¹ путем отгонки $\pi\text{-R}_2\text{Ni}$ из системы. Реакция *b*, сопровождающаяся образованием продукта рекомбинации ($\text{R}-\text{R}$), протекает под влиянием различных электроно-акцепторных компонентов, особенно в ароматических растворителях^{52, 53}. Реакция *c*, как известно⁵⁴, протекает в присутствии диенов и приводит к образованию активного «голого» никеля — катализатора циклической олигомеризации диенов. Реакции *b* и *c* иллюстрируют возможность рекомбинационной гибели активных центров при стереоспецифической полимеризации. С этим, по-видимому, связан тот факт, что разрушение

растущего полимерного центра CH_3OT и $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ в ряде случаев не приводит к появлению радиоактивности в полимере⁵⁵. Разложение π -кротилницильхлорида кислотами приводит к образованию α -бутина, а гидрогенолиз (и щелочное разложение) приводит к транс-бутину⁵⁶⁻⁵⁸.

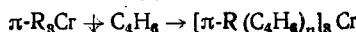


Место атаки и характер образующихся «звеньев» (α - и β -бутен) зависит от природы реагента. Весьма важные результаты получены в работе ⁵⁹, в которой показано, что первичное присоединение бутадиена по связи H—Ni приводит к образованию *анти*-комплекса, который затем изомеризуется в *син*-комплекс:

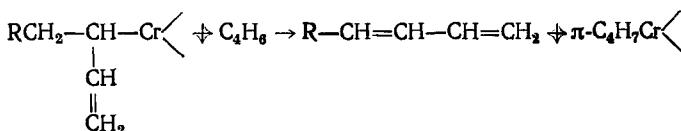


а) Хромогранические соединения.

трис-*п*-Аллильные соединения хрома являются катализаторами полимеризации диенов в углеводородных растворах^{60, 61}. В актах роста цепи участвуют все три алкенильные группировки:

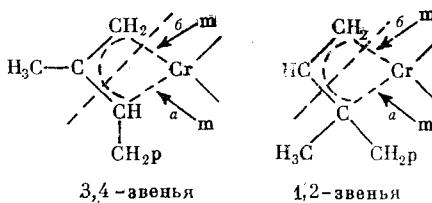


На одном атоме хрома формируются три полимерные цепи. Образующиеся полимеры характеризуются низким молекулярным весом в связи с протеканием реакции переноса цепи на мономер по уравнению:



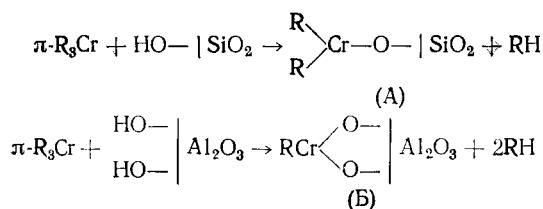
Каждая «мертвая» полимерная молекула содержит на конце цепи сопряженную группировку двойных связей.

Бутадиеновая цепь содержит около 80% 1,2-звеньев. При полимеризации изопрена возникают все возможные типы звеньев. Образование примерно одинаковых количеств боковых винильных и изопренильных групп в полизопрене (1,2- и 3,4-звенья) указывает, по-видимому, на равную вероятность существования двух типов центров:



Здесь *a* — место вхождения мономера в цепь по σ -связи С—хром при образовании 1,2- и 3,4-звеньев, а *b* — место вхождения мономера при образовании 1,4- и 4,1-звеньев. Отсюда следует, что 1,4-звенья в цепи полизопрена расположены хаотически по признаку «голова — хвост». При полимеризации изопрена под влиянием $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_2\text{Cr}$ в углеводородном растворе образуется полимер, содержащий только 1,2- и 3,4-звенья (в примерно равных количествах)²⁹. Вхождение мономера в цепь осуществляется только по пути *a*.

При взаимодействии *трист- π -аллилхрома* с прогретыми в вакууме алюмосиликатом, силикагелем или окисью алюминия металлоорганическое соединение количественно переходит из раствора на поверхность за счет реакций^{30, 31}:



Реакция с алюмосиликатом приводит к выделению одной молекулы RH и к образованию активного центра (А), в котором у одного атома хрома сохраняются две алкенильные группы. Важно отметить, что в отличие от исходного $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$, возникающее новое хроморганическое соединение весьма стабильно при выдерживании в течение длительного времени при комнатной температуре. Поскольку этот катализатор вызывает также полимеризацию олефинов, естественно предположить, что для данного хроморганического соединения более характерно σ -составление связи Cr—С. Этот катализатор оказался высокостереоспецифичным для синтеза *транс*-полизопрена и *транс*-полибутадиена. В связи с высокой стабильностью связей Cr—С полимеризация протекает по механизму «живых» цепей без гибели активных центров. На одном атоме хрома формируются две полимерные цепи при непрерывном росте молекулярного веса с глубиной полимеризации.

Реакция $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ с окисью алюминия приводит к активному центру (Б), в котором у атома хрома сохраняется одна связь С—Cr. При полимеризации бутадиена и изопрена этот катализатор приводит к полимерам, содержащим 92—93% *цик*-звеньев.

Таким образом, на примере соединений хрома было показано, что на одном и том же атоме переходного металла в зависимости от его электронного состояния и природы окружающих его лигандов могут быть с высокой избирательностью действия реализованы все возможные микроструктуры. Это положение, являющееся, по-видимому, общим для многих переходных металлов, было подтверждено на примерах соединений титана, ниобия, кобальта, никеля. Хотя в обменных реакциях $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$, $\pi\text{-R}_3\text{Nb}$, $\pi\text{-R}_3\text{Co}$ и другие ведут себя как соединения, в которых металл находится в трехвалентном состоянии, в сущности, металл присутствует в них в более восстановленном состоянии, учитывая его более высокую электронную насыщенность в π -аллильных комплексах. С этим положением коррелируют некоторые специфические реакции полип-аллильных комплексов, характерные для нульвалентных металлов. В этом смысле переходы $\pi\text{-R}_3\text{M} \rightarrow \pi\text{-R}_2\text{MX} \rightarrow \pi\text{-RMX}_2$ можно рассматривать как процесс окисления, сопровождающийся повышением положительного заряда на атоме металла, хотя обменный эквивалент не меняется. Системы становятся *цик*-стереорегулирующими после замещения

одной или двух алкенильных групп электроотрицательными лигандами:

Катализатор	Микроструктура цепи
$\pi\text{-R}_2\text{Cr}$	81% 1,2- ^{48,60,61}
$\pi\text{-R}_3\text{Nb}$	100% 1,2- ⁴⁸
$\pi\text{-R}_2\text{CrOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	96% <i>транс</i> - ^{30,31}
$\pi\text{-R}\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	93% <i>цис</i> - ^{30,31}
$\pi\text{-R}\text{CrCl}_2$	93% <i>цис</i> - ^{49,60,61}
$\pi\text{-R}_2\text{CrOCOCCl}_3$	93% <i>цис</i> - ^{48,60,61}
$\pi\text{-R}_2\text{NbCl}$	91% <i>цис</i> - ⁴⁸

Высшие окислы хрома (CrO_3) на алюмосиликатае уже давно известны как катализаторы полимеризации олефинов. Каталитический эффект их действия ранее связывался с наличием в катализаторе Cr^{4+} , Cr^{5+} и Cr^{6+} . Подробное исследование этой системы^{30, 31, 62} показало, что активный центр, ведущий процесс полимеризации, идентичен центру (A), полученному при реакции $\pi\text{-R}_2\text{Cr}$ с алюмосиликатом, т. е. хром в активном центре находится в более восстановленном состоянии, чем Cr^{3+} . В обоих случаях полимеризация протекает по механизму «живых» цепей с формированием *транс*-звеньев, и полностью совпадают значения констант сополимеризации (r_1 и r_2) для пары бутадиен — изопрен.

б) Никельорганические соединения.

Итоги исследований по применению никельорганических соединений для стереоспецифической полимеризации диенов были освещены во многих статьях и обзорах^{63—65}. Мы остановимся только на некоторых важнейших результатах, представляющих интерес для рассмотрения механизма стереорегулирования. Соединения $\pi\text{-RNiX}$ являются катализаторами полимеризации диенов в растворах. Природа аниона X оказывает существенное влияние на стереоспецифичность действия катализатора:



Замена X на более электроотрицательные лиганды приводит к существенному повышению каталитической активности системы и к обращению стереоспецифичности действия. Но наиболее эффективными и *цис*-стереоизбирательными оказались системы, полученные на основе комплексов $\pi\text{-RNiCl}$ с различными электроноакцепторными соединениями (табл. 2)^{63, 73—77}.

Комплексы с переносом заряда образуются с участием галохинонов, эффективность действия которых находится в соответствии с окисительно-восстановительным потенциалом хинонов, галогенсодержащих

ТАБЛИЦА 2
Комплексы алкенилникельгалогенидов с электроноакцепторами

Состав комплексов	Электроноакцепторные соединения (Å)
$\pi\text{-RNi}^{(+)}\text{Cl}(\text{Br}, \text{I})$ $\text{A}^{(-)}$ (комpleксы с переносом заряда)	 $\text{CCl}_3\text{COCl}_3, \text{CCl}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{O}, \text{CCl}_3\text{C}(\text{H})=\text{O}, \text{CCl}_3\text{COOH}, \text{CF}_3\text{COOH}, \text{I}_2$
$\pi\text{-RNi}^{(+)}[\text{ClA}]^{(-)}$ (комплексы с переносом аниона)	$\text{AlHal}_3, \text{TiHal}_4, \text{SnHal}_4, \text{ZnHal}_2, \text{CoHal}_2,$ $(\text{CCl}_3\text{C}(\text{O}))_2\text{M}$

ТАБЛИЦА 3
Каталитическая система и структура полибутадиена

Каталитическая система	Микроструктура цепи, %			$[\eta]$, dl/g	Физическое состояние полимера	Ссылки
	1,2-	цис-	транс-			
$\pi\text{-R}_3\text{MoCl}$	90	2	8	3,1	аморфный	37
$\pi\text{-R}_3\text{MoOCOCOCCl}_3$	97	—	3	3,0	аморфный	37–39
$\pi\text{-R}_4\text{Mo} + \text{CCl}_3\text{COCl}$	95	—	5	6,5	аморфный	38,39
$\pi\text{-R}_4\text{Mo} + \text{хлоранил}$	95	—	5	5,4	аморфный	38,39
$\pi\text{-R}_4\text{Mo} + \text{C}_3\text{H}_5\text{I}$	96	—	4	2,0	кристаллич.	40
$\pi\text{-R}_4\text{W} + \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl(I)}$	95,0	—	5,0		аморфный	41
$\pi\text{-R}_4\text{W} + \text{O}_2$	99,5	—	0,5		аморфный	41

карбонильных соединений, галогенокислот и т. д. Комплексы с переносом аниона (типа ионных пар) образуются с участием различных кислот Льюиса. Обращение стереоспецифичности действия при переходе от $\pi\text{-RNiI}$ к системе $\pi\text{-RNiI} - \text{I}_2$ прямо указывает на то, что эффект действия связан не с заменой лигандов, а повышением положительного заряда на атоме никеля.

Кинетическое исследование различных никелевых систем показало, что дробный порядок реакций по катализатору (0,5) пока обнаружен только для $(\pi\text{-RNiX})_2$, где $X = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$, что указывает на участие в полимеризации только небольшого количества мономерных форм, находящихся в равновесии с основной неактивной димерной формой^{70, 71}. В цис-регулирующих системах, по крайней мере в случае $\pi\text{-RNiOCOCF}_3$ и комплексов с электроноакцепторами, установленные порядки реакций по катализатору указывали на то, что металлоорганические центры никеля полностью участвуют в актах роста цепи^{27, 28, 58, 57, 78}.

в) Молибден- и вольфраморганические соединения.

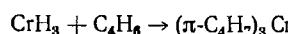
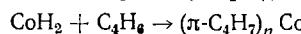
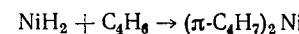
Металлоорганические соединения молибдена, получаемые на основе тетра- π -аллилмолибдена, оказались высокоеффективными катализаторами для получения аморфного и кристаллического 1,2-полибутадиена^{37–40} (см. табл. 3).

Высокая характеристическая вязкость полимера указывает на образование в системе очень малого количества долгоживущих активных

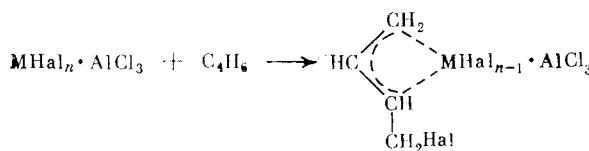
центров. Подробное изучение системы $\pi\text{-R}_4\text{Mo} + \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{I}$, приводящей к образованию кристаллического 1,2-полибутадиена, показало, что активным центром является соединение $\pi\text{-R}_2\text{Mo} \begin{array}{c} \text{I} \\ \diagdown \\ \text{p} \end{array}$, которое возникает в результате взаимодействия указанных компонентов. Рост цепи проходит по σ -связи аллил — молибден, а переход σ -связи в стабильную π -аллильную форму представляет собой акт обрыва цепи³⁷⁻⁴⁰. Как показано в табл. 3, системы на основе π -аллильных производных вольфрама также осуществляют 1,2-стереорегулирование⁴¹.

3. Образование металлоорганических соединений в процессе полимеризации

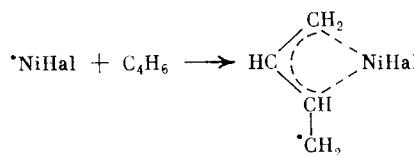
Разнообразные реакции ведут к образованию металлоорганических соединений переходных металлов π -аллильного типа в связи с их относительно высокой стабильностью. Гидриды металлов в присутствии бутадиена переходят в соответствующие π -кротильные комплексы, что было доказано^{79, 80} на примерах Ni, Co, Cr:



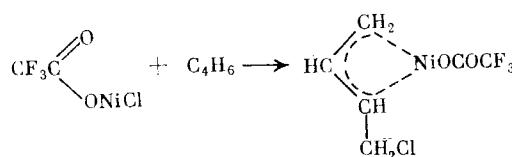
Комплексы галогенидов переходных металлов (Ni, Co, V) с хлористым алюминием вызывают стереоспецифическую полимеризацию диенов, как полагают^{81, 82}, по реакции:



Дефектные соли галогенидов (субгалогениды) никеля, кобальта, ниobia, полученные прогревом в вакууме, осуществляют полимеризацию диенов со стереоспецифичностью, характерной для соответствующих π -аллильных комплексов. На примере галогенидов никеля было доказано, что образование металлоорганического активного центра протекает через стадию ион-радикала⁸³⁻⁸⁵.

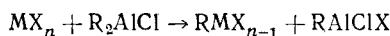


Смешанные соли в некоторых случаях реагируют с диенами с образованием π -аллильных активных центров⁸⁶:



Было показано⁸⁷, что в случае применения $\text{CF}_3\text{COONi}^{36}\text{Cl}$ меченный атом хлора входит в состав полимерной цепи.

В циглеровском катализе металлоорганические соединения переходных металлов образуются в результате обменных реакций с алюминийалкилами:

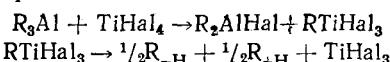


Присоединение диена по связи $R-M$ приводит к стабилизации образующегося металлоорганического соединения в виде π -аллильного комплекса. Для галогенидов Ti^{4+} образование π -аллильного активного центра возможно только после восстановления его в Ti^{3+} .

Алкилалюминийгалогениды в дальнейшем, по-видимому, выполняют роль электронаакцепторных соединений, образующих комплексы с RMX_{n-1} и повышающих их эффективность и стереоспецифичность действия, аналогично тому, как это было установлено выше для π -аллильных комплексов никеля.

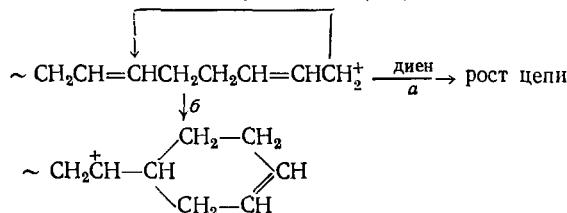
4. Природа вторичных реакций в цепях полимеров при стереоспецифической полимеризации диенов под влиянием циглеровских систем

Каталитические системы Циглера — Натта, применяемые для стереоспецифической полимеризации диенов, состоят из алюминийорганических соединений и галогенидов переходных металлов, преимущественно титана, никеля и кобальта. В первом случае возникновению каталитического комплекса предшествует реакция восстановления $TiHal_4$ в $TiHal_3$, сопровождающаяся образованием R_2AlHal



Алкилалюминийгалогениды и $TiCl_4$, как известно, в определенных условиях являются катализаторами катионных процессов. В каталитических системах на основе галогенидов никеля и кобальта применяются алкилалюминийгалогениды и вода в молярных соотношениях $NiCl_2(CoCl_2)$: $R_2AlCl : H_2O = 1 : 150 : 10$. В этих случаях исходная каталитическая система характеризуется весьма высокой катионной активностью, что иллюстрируется возможностью использования ее компонентов ($R_2AlCl + H_2O$) для инициирования полимеризации изобутилена⁸⁸. Металлоорганические активные центры, ведущие процесс стереоспецифической полимеризации диенов, способны инициировать олигомеризацию и полимеризацию олефинов, что указывает на принципиальную возможность вовлечения в процесс двойных связей полимерной цепи. Ниже приводятся важнейшие итоги исследований, посвященных изучению этих вопросов.

При анионной и координационной полимеризации сопряженные диены, как известно, значительно реакционноспособнее соответствующих олефинов. Отличительной особенностью катионных систем являются сравнительно малые различия в реакционной способности диенов и олефинов^{89—91}. Так, изопентен (m_1) при катионной сополимеризации оказывается более реакционным, чем бутадиен (m_2) : $r_1 = 0,90$, $r_2 = 0,38$.



В связи с большой вероятностью протекания реакции *b* при катионной полимеризации диенов уже при малой глубине конверсии образуются циклизованные полимеры с пониженной против теории ненасыщенностью. Под влиянием системы $R_2AlCl-H_2O$ в разбавленных растворах натурального каучука и *cis*-полибутадиена протекают реакции внутримолекулярной циклизации, сопровождающиеся уменьшением ненасыщенности при сохранении молекулярных весов полимеров⁹²⁻⁹⁴.

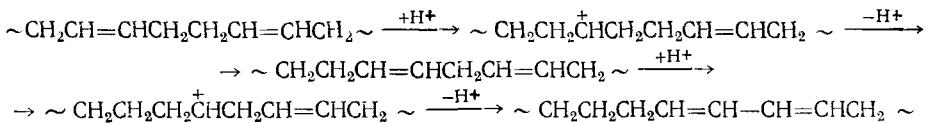
На примере модельного соединения 3-метилпентена-2 было показано⁹⁵, что катионоактивные компоненты циглеровских систем весьма эффективно инициируют *cis*—*транс*-изомеризацию изопреновых звеньев (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4
Изменение состава реакционной смеси и структуры 3-метилпентена-2 (температура 60° С)

Катализатор (мол% к мономеру)	Продолжительность реакции, мин	Выделено, % к исходному мономера (C_6)		Структура мономера, %	
		димера (C_{12})	цис-	<i>транс</i> -	
$C_2H_5AlCl_2$ (3,6%)	0	100	—	86	14
	25	68	—	70	30
	60	54	46	60	40
	90	—	—	48	52
$TiCl_4$ (2,5%)	8	79	21	66	34
	60	46	54	52	48
Равновесный состав	—	—	—	42,2	57,8

Аналогичные эффекты *cis*—*транс*-изомеризации в растворах натурального каучука в бензоле наблюдались^{92, 96, 97} под влиянием $C_2H_5AlCl_2$, $(C_2H_5)_2AlCl$ и $TiCl_4$; соактиваторами в таких процессах являются следы воды и других соединений.

Миграция двойных связей в полимерной цепи представляет собой третий тип реакций, протекающих под влиянием катионных инициаторов. В работе⁹² показано, что в полибутадиене под влиянием $TiCl_4$ и алкилалюминийхлоридов протекает реакция миграции двойных связей. Реакция протекает до образования сопряженных систем:



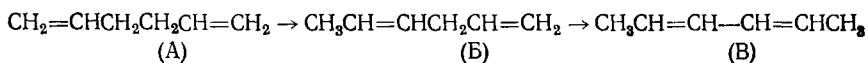
Подробно эти реакции изучены в работе⁹⁸.

Исследование методом ЯМР-спектроскопии структуры *cis*-полибутадиена, полученного под влиянием системы $R_2AlCl-CoCl_2$, показало наличие в нем группировок (=CH—CH₂—CH=), характерных для первой стадии миграции двойных связей⁹⁹.

Проведенные исследования указывали на целесообразность введения в состав каталитических систем компонентов, ингибирующих развитие катионных процессов. Такими ингибиторами могут быть слабые основания Льюиса, которые, как было показано на примере дифенилового эфира, не влияют на скорость полимеризации, молекулярный вес и микроструктуру цепи при стереоспецифической полимеризации бутадиена¹⁰⁰.

Следует отметить, что в отсутствие мономера (сопряженного диена) реакции миграции и изомеризации двойных связей в модельных углеводородах и в полибутадиене протекают не только под влиянием цигле-

ровских систем, содержащих катионактивные компоненты, но и под влиянием металлоорганических комплексов — активных центров, ведущих процесс стереоспецифической полимеризации. Так, π -аллильные комплексы никеля общей формулы $\pi\text{-RNiHal}$ при комнатной температуре^{101, 102} вызывают цепной процесс изомеризации гексадиена-1,5:

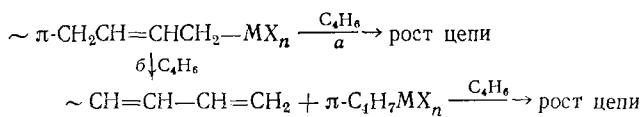


Цепной процесс осуществляется путем последовательного присоединения HNiHal к двойной связи и его отщепления.

Миграция двойной связи от (А) к (Б) сопровождается образованием *цис* — *транс*-изомеров. Сопутствующей реакцией является димеризация диаллила, которая также связана с присоединением никельорганического соединения к двойной связи олефина. Комплекс π -кротилникельхлорид — хлоранил, являющийся эффективным стереоспецифическим катализатором для получения *цис*-полибутадиена, при комнатной температуре вызывает изомеризацию α - и β -бутиленов до равновесного содержания изомеров¹⁰³.

Присоединение металлоорганического активного центра к двойной связи полимерной цепи в процессе полимеризации диенов должно приводить к образованию разветвленных полимеров. Вероятность протекания подобных реакций невелика, вследствие значительно более высокой реакционной способности сопряженных диенов по сравнению с олефинами в координационных системах.

Возникновение сопряженных двойных связей в полимерной цепи за счет миграционных актов является, по-видимому, одной из главных причин образования разветвленных полимеров при полимеризации бутадиена под влиянием «кобальтовой» катализитической системы. Для этой системы характерны очень малые различия в реакционной способности бутадиена и его алкилпроизводных (изопрена и 2,3-диметилбутадиена)^{104—106}, и образующийся «полимерный» диен может активно участвовать в сополимеризации с бутадиеном. В случае кобальтовых, никелевых и хромовых катализитических систем было доказано, что основной реакцией ограничения роста цепи является передача цепи на мономер:



Реакция β сопровождается образованием полимерных молекул, содержащих на концах цепей сопряженную систему двойных связей^{60, 61, 107}, и их участие в процессе полимеризации приводит к разветвленным макромолекулам.

5. Некоторые особенности процесса сополимеризации в координационных системах и влияние сольватирующих добавок

При сополимеризации под влиянием RLi в углеводородных средах диены значительно более реакционноспособны^{108—111}, чем стирол ($r_1 \gg r_2$). При сополимеризации тех же мономеров под влиянием RLi в обычных сольватирующих средах или под влиянием калий- и натрийорганических соединений в любых средах, в условиях, приводящих к формированию 1,2- и 3,4-звеньев, стирол оказывается значительно более реакционноспособным^{112, 113}, чем диены. Оба эти явления (изменение микроструктуры

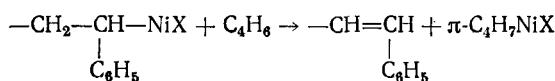
ТАБЛ 1

**Относительные реакционные способности бутадиена (m_1) и стирола (m_2)
и микроструктура цепи**

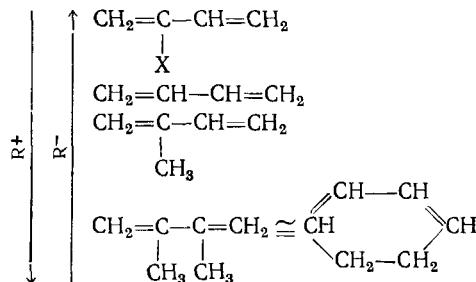
Каталитическая система	Константы сополимеризации		Микроструктура цепи, %			Ссылки
	r_1	r_2	1,4-цик	1,4-транс	1,2-	
RLi в тетрагидрофуране	0,20	8,0	0	9	91	114
RLi в дизтиловом эфире	0,11	1,78	—	—	—	114
RLi в толуоле	15,0	0,05	44	48	8	109
π -RNiCl — акцептор	4,6	0,13	92	6	2	115
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Mo}$ — акцептор	27,5	0,02	4	5	91	116, 117
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{W}$ — акцептор	10,1	0,2	0	9	91	116, 117
$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$	34	0,02	61	4	35	116, 117
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	27	0,02	15	25	60	116, 117

и обращение реакционной способности) генетически связаны с повышением полярности связи С — металл. В случае соединений переходных металлов, независимо от характера стереорегулирования, диены всегда значительно более реакционноспособны, чем стирол (табл. 5).

Полученные результаты указывают на то, что формирование любых типов звеньев на переходных металлах связано с координационным механизмом действия. π -Аллильные активные центры значительно стабильнее соответствующих стирольных производных. В связи с этим вхождение стирола в цепь связано с резким уменьшением молекулярного веса за счет реакций переноса цепи¹¹⁵:



Хорошо известно, что по относительной активности при ионной сополимеризации диены располагаются в ряд:



Здесь X — электроотрицательный заместитель.

Этот ряд нарушается в случае координационных систем, в которых существенную роль начинает играть стадия координации диена с переходным металлом. В табл. 6 приведены данные о константах сополимеризации диенов в различных системах. В большинстве случаев бутадиен активнее алкилзамещенных диенов, что характерно для анионных активных центров, но в ряде систем $r_1 = r_2$ (системы $R_3Al-TiCl_4$, $R_2AlCl-CoCl_2$ и «хромовые» системы), или даже $r_2 > r_1$ — при сополимеризации бутадиена с циклогексадиеном под влиянием π -аллильных комплексов никеля. Переход от бутадиенильного π -аллильного центра (A) к изопрено-

ТАБЛИЦА 6

Значения r_1 и r_2 при сополимеризации диенов в углеводородных средах

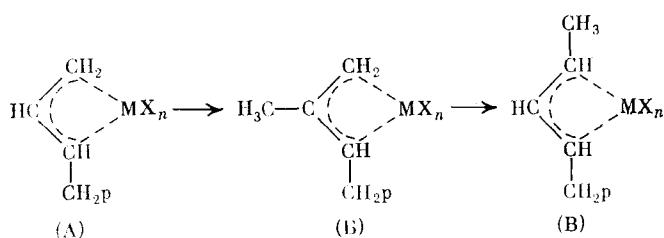
Микроструктура бутадиеновых звеньев в сополимерах¹²¹

ТАБЛИЦА 7

Каталитическая система	Второй мономер (m_2)	Содержание m_2 в сополи- мере, моль%	Микроструктура бутадиеновой части цепи, %		
			1,4-цик-	1,4-транс-	1,2-
$R_2AlCl - CoCl_2$	изопрен	0	94	3	3
	изопрен	32	75	7	18
	изопрен	53	58	3	39
	2,3-диметилбутадиен	27	44	7	49
	2,3-диметилбутадиен	41	26	6	68
	пентадиен-1,3	41	*	*	20
	пентадиен-1,3	53	*	*	50
$R_3Al - TiI_4$	изопрен	0	90	6	4
	изопрен	3)	49	37	12
	изопрен	66	41	40	14
	2,3-диметилбутадиен	35	76	19	5
$(\pi-RNiCl)_2 \cdot TiCl_4$	изопрен	0	90	8	2
	изопрен	10	77	19	4
	изопрен	26	71	24	5
	изопрен	68	50	39	11

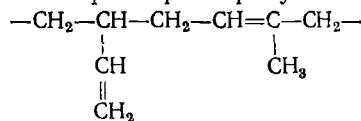
* Остальные — сумма 1,4-нис и 1,4-транс-эвасьера.

нильному (Б) и особенно к пентадиенильному (В)



весьма выгоден, так как в этом ряду повышается стабильность металлоорганического соединения. Низкие значения r_2 для пентадиена и изопрена при сополимеризации с бутадиеном указывают на то, что решающее значение для реакционной способности, по-видимому, играют стерические факторы в стадии координации мономера на переходном металле.

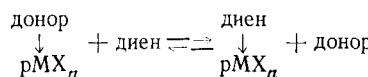
Наиболее интересной особенностью процесса сополимеризации в координационных системах является взаимное влияние мономеров на характер стереорегулирования. Это явление, отмеченное во многих работах^{104-108, 121, 122, 128}, и непосредственно связанное с природой активных центров и с механизмом формирования звеньев в них, можно иллюстрировать несколькими примерами (табл. 7). В системе R_2AlCl — $CoCl_2$ вхождение в цепь алкилзамещенных производных бутадиена сопровождается соответствующим увеличением доли 1,2-бутадиеновых звеньев вместо *cis*-звеньев, характерных для гомополимера бутадиена. В работах^{104-108, 121, 128} отмечалось, что при этом наблюдается снижение количества 3,4-изопреновых звеньев сравнительно с полизопреном, полученным на том же катализаторе. Отсюда следует, что пограничные бутадиеновые и изопреновые звенья в сополимере характеризуются структурами:



В системах $R_3Al-TiI_4$, $R_3Al-TiI_2Cl_2$ и $\pi-RNiX$ — акцептор те же мономеры вызывают обращение *цис*-бутадиеновых звеньев, преимущественно в *транс*-звенья. Аналогичные эффекты дают электронодонорные добавки (эфиры, сульфиды, амины) при гомополимеризации бутадиена. В системе $R_2AlCl-CoCl_2$ они вызывают увеличение количества 1,2-звеньев, а в других перечисленных системах — увеличение количества *транс*-звеньев.¹²⁹⁻¹³⁶

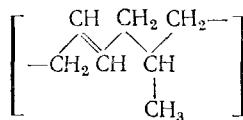
Следует отметить, что хромсодержащие системы позволяют получать стереорегулярные *транс*-сополимеры бутадиена и изопрена, сохраняющие структуру звеньев гомополимеров. *цис*-Регулирующие никелевые системы позволяют получить статистические *цис*-сополимеры бутадиена с циклогексадиеном. Для этой пары мономеров³⁶ $r_2 > r_1$.

Выше отмечалось, что кислородсодержащие соединения значительно увеличивают содержание 3,4-, 1,2- и *транс*-звеньев при полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием металлоорганических соединений Ti^{4+} . Важно отметить, что в большинстве случаев изменение стереоспецифичности действия в присутствии электронодонорных компонентов сопровождается значительным уменьшением скорости полимеризации, что по-видимому, связано главным образом с равновесием:

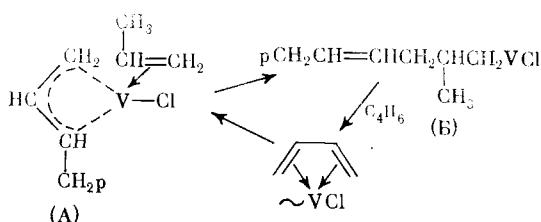


При достаточно больших концентрациях сольватирующих компонентов или в случае бидентатных комплексующихся добавок процесс полимеризации прекращается.

В работах^{22, 23} установлено, что системы, содержащие алюминийорганические соединения и галогениды ванадия и титана, в присутствии некоторых кислородсодержащих компонентов при пониженных температурах приводят к образованию чередующегося сополимера, в котором бутадиеновые звенья находятся в основном в *транс*-конфигурации:



В случае строгого чередования звеньев бутадиена и пропилена и однотипной структуры бутадиеновых звеньев элементарное повторяющееся звено в основной цепи полимера будет содержать шесть углеродных атомов вместо четырех — в натуральном каучуке и в стереорегулярных полимерах диенов. Авторы^{22, 23} полагают, что в активном центре ванадий находится в двухвалентном состоянии и что процесс протекает по механизму:



В состоянии π -аллильного комплекса (А) ванадий сохраняет одно координационное место, которое занимается олефином. После вхождения олефина в цепь (Б) возникает возможность для бидентатной координации диена. Таким образом, возникает саморегулирующаяся система для чередования мономеров.

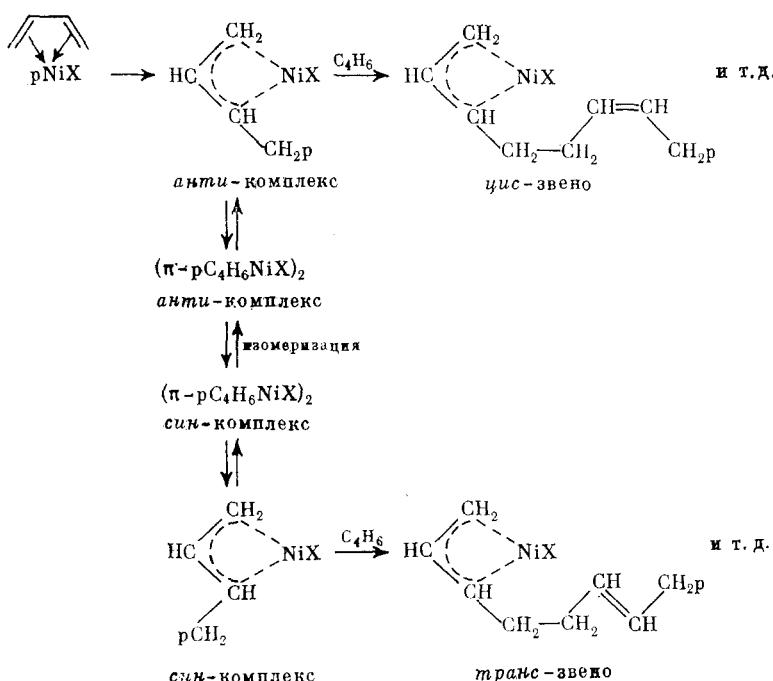
6. Механизм стереорегулирования

a) О механизме формирования цис- и транс-звеньев

Выше отмечалось, что первичное присоединение бутадиена к HNiX приводит к анти-комплексу, который далее изомеризуется в син-комплекс. При гидрогенолизе π -кротилникельхлорида, полученного взаимодействием кротилхлорида с карбонилом никеля, образуется 95% транс-бутена при полном отсутствии бутена-1⁵⁸. Отсюда следует, что содержание син-формы в равновесном состоянии близко к 100%. Естественно, что скорость анти—син-изомеризации комплекса зависит от природы металла и окружающих его лигандов. При координации с переходным металлом диен всегда выступает как бидентатный лиганд: в качестве монодентатного лиганда он должен уступать более основным моноолефинам. Этот фактор, по-видимому, является решающим при образовании чередующихся сополимеров диенов с олефинами; при наличии двух вакансий координируется преимущественно диен, а при наличии одной вакансии — олефин. Особая выгодность бидентатной координации иллюстрируется тем фактом, что соединения типа $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ или $\left\langle \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \right\rangle$ при координационной полимеризации в десятки раз эффективнее тетрагидрофурана и других сольватирующих агентов по степени влияния на кинетику полимеризации и микроструктуру цепи. Значительно более высокая активность сопряженных диенов по сравнению со стиролом при сополимеризации под влиянием соединений переходных металлов и литийорганических соединений в углеводородной среде связана с преимущественной координацией диена. Предлагаемый механизм стереорегулирования предусматривает, что при координационной полимеризации диенов последние координируются в виде бидентатного лиганда в цис-конфигурации. Рассмотрим сначала системы, характеризующиеся дробным порядком реакции по катализатору.

При полимеризации бутадиена под влиянием $\pi\text{-RNiX}$, где X — галоген, было установлено⁷⁰, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации катализатора в степени 0,5. Отсюда следует, что полимеризация протекает только на мономерных формах $\pi\text{-RNiX}$, находящихся в равновесии с основной димерной формой ($\pi\text{-RNiX}$)₂, не участвующей в полимеризации. Димерное состояние π -аллильного и π -кротильного комплекса $\pi\text{-RNiX}$ было доказано в работе⁵⁰.

Первичное вхождение диена в активный центр приводит к анти-комплексу, из которого звено далее вытесняется в цепь в виде цис-звена. Процессы анти—син-изомеризации в основном протекают в «спящем» димерном ассоциате, не участвующем в полимеризации. Сказанное, по-видимому, относится и к процессам полимеризации диенов под влиянием литийорганических соединений в углеводородном растворе. Хорошо известно, что алкильные производные лития в углеводородном растворе находятся в виде ассоциатов. Многочисленные исследования показали^{137—140}, что «живые» полимерные литийорганические соединения в углеводородной среде находятся в виде ассоциатов ($p\text{Li}$)_n, где n равно 2 для стирола и 4 — для бутадиена и изопрена, скорость полимеризации про-



порциональна концентрации $[\text{pLi}]^{1/n}$. Отсюда был сделан вполне правомерный вывод о том, что в стадии роста цепи участвует мономерная форма литийорганического соединения, доля которой в равновесии весьма не велика, и что ассоциаты в заметной мере в полимеризации не участвуют. Проведенные недавно исследования^{141, 142} показали, что микроструктура полибутадиена и полизопрена зависит от концентрации RLi в растворе и что при предельно малых концентрациях последнего осуществляется *цис*-стереорегулирование (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

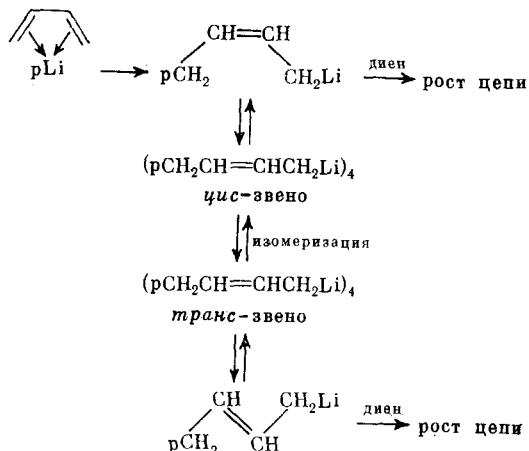
Влияние концентрации RLi на микроструктуру цепи (20° , растворитель — n -гептан)

Мономер	[RLi], моль/л	Микроструктура цепи, %				Ссылки
		цис-	транс-	1,2-	3,4-	
Изопрен	0,061	74	18	—	8	141
	0,001	78	17	—	5	141
	0,0004	84	11	—	5	141
	0,00008	97	—	—	3	141
Бутадиен	0,073	3	46	24	—	141
	0,0124	44	46	10	—	141
	0,0003	47	45	8	—	141
	0,000054	7	28	2	—	141
	0,000061	86	10	4	—	142

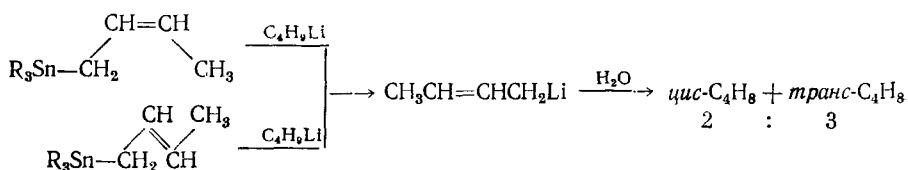
Степень диссоциации ассоциатов $(\text{pLi})_n$ на мономерные формы возрастает с разбавлением и с повышением температуры.

Отсюда напрашивается вывод, что формирование *цис*-звеньев происходит только в мономерной форме pLi , а формирование других типов звеньев — в ассоциированных формах pLi , характеризующихся более поляризованной связью С — металл. Эффект самосольватации при образовании ассоциатов связан с повышением полярности связи С — металл,

и участие ассоциатов в полимеризации должно приводить к структурам, характерным для сольватов rLi с электронодонорными компонентами. Как показано недавно в¹⁴³, полимеризация диенов из паровой фазы на кристаллическом C_2H_5Li протекает с очень малой скоростью и приводит к преимущественному образованию 3,4-, 1,2- и *транс*-звеньев. Представляется поэтому весьма вероятным, что стереорегулирование при полимеризации в углеводородных средах осуществляется согласно схеме¹⁴⁴:

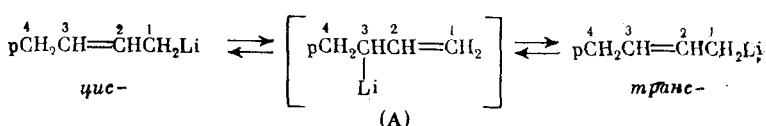


В работе¹⁴⁵ показано, что кротиллитий, образующийся при взаимодействии бутиллития с *цис*- и *транс*-кротилтриалкиловом в эфире, при разложении водой образует смесь *цис*- и *транс*-бутенов в соотношении 2 : 3:

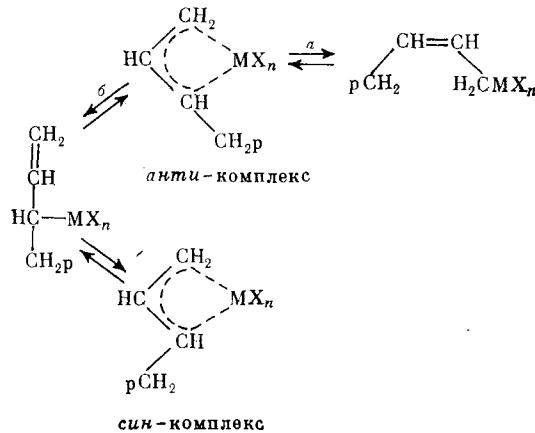


Это соотношение *цикло-, транс*-звеньев, которое примерно соответствует составу полибутадиена, получаемого в тех же условиях, по-видимому, близко к равновесному для сольватного кротиллитий — диэтиловый эфир.

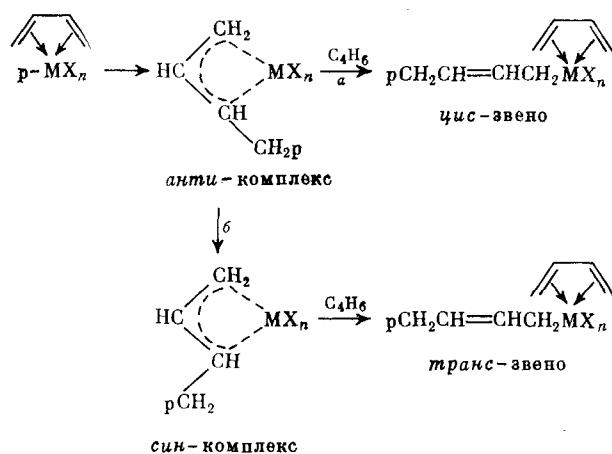
На мономерных формах rLi (и $rNiX$) проявляется максимальная способность к координации, и диен участвует в процессе как бидентатный лиганд. Первичные акты присоединения к мономерной форме rLi приводят к *цис*-звену, а образование других типов структур связано в основном с изомеризацией активного центра в ассоциатах, хотя не исключено, что последние в некоторой мере также участвуют в полимеризации с образованием вторичных структур (3,4- 1,2- и *транс*-звенья). Изомеризация звена в сольватах, по-видимому, должна протекать через стадию миграции лития к третьему углеродному атому от конца цепи, поскольку непосредственные *цис* — *транс*-переходы мало вероятны:



В ассоциатах миграция лития может протекать в результате межмолекулярных переходов. Вероятность изомеризации в сольватах и ассоциатах возрастает в связи с поляризацией связи C—Li и увеличением степени делокализации заряда. Присутствие ~5–10% 1,2- и 3,4-звеньев при полимеризации бутадиена и изопрена под влиянием RLi в углеводородных средах указывает на наличие реакционноспособных структур (A) в процессе полимеризации. *цис*—*транс*-Изомеризация при анионной полимеризации аналогична *анти*—*син*-переходам в π -аллильных комплексах переходных металлов. В последних случаях изомеризация может протекать, по-видимому, только через π — σ -переходы:



π — σ -Равновесие *b* ведет к *анти*—*син*-изомеризации. Большинство катализитических систем на основе соединений переходных металлов характеризуется первым порядком реакции полимеризации по катализатору, и в актах роста цепи, как правило, участвует весь катализатор, находящийся преимущественно в мономерном состоянии. В этом случае соотношение *цис*- и *транс*-звеньев в цепи должно определяться соотношением скоростей роста цепи на активном центре (реакция *a*) и *анти*—*син*(*цис*—*транс*)-изомеризации активного центра (реакция *b*):



Хотя в настоящее время нет прямых данных по количественному изучению процессов *анти*—*син*-изомеризации, можно привести некоторые экс-

периментально изученные закономерности, находящиеся в согласии с рассмотренным механизмом стереорегулирования.

б) Влияние концентрации мономера на микроструктуру цепи.

Из приведенной выше схемы следует, что в катализитических *цис*-регулирующих системах, в которых скорость роста цепи пропорциональна концентрации мономера, с уменьшением концентрации мономера должно наблюдаться увеличение количества *транс*-звеньев. В^{146, 147} изучено влияние концентрации бутадиена на микроструктуру цепи в различных системах, характеризующихся первым порядком реакции полимеризации по мономеру:

- 1) $R_2Al + TiCl_2Cl_2$
- 2) $R_2AlCl + CoCl_2$
- 3) $\pi-RNiCl \cdot (CCl_3COO)_2Ni$
- 4) $\pi-C_5H_9NiOCOCF_3$

Системы циглеровского типа 1) и 2) и индивидуальные металлоорганические соединения никеля 3) и 4) стереоизбирательны для *цис*-полимеризации бутадиена. Результаты, приведенные на рисунке, показывают,

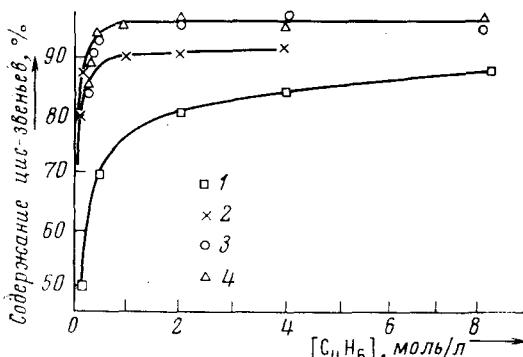


Рисунок. Зависимость содержания 1,4-цис-звеньев полибутадиена от начальной концентрации бутадиена; 1 — $TiCl_2Cl_2 + (изо-C_4H_9)_3Al$; 2 — $CoCl_2 + R_2AlCl$; 3 — $\pi-C_5H_9NiCl \cdot Ni(OOCOCF_3)_2$; 4 — $\pi-C_5H_9NiOCOCF_3$

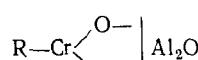
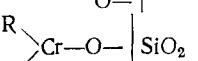
что во всех случаях при малой концентрации мономера наблюдается значительное увеличение количества *транс*-звеньев за счет *цис*-звеньев. Обращение *цис*-звеньев в *транс*-звенья в данном случае находит объяснение в изменении относительных скоростей роста цепи и изомеризации. Зависимость между концентрацией мономера и микроструктурой цепи может не наблюдаться в тех случаях, когда координирующийся мономер влияет также и на скорость анти-син-изомеризации.

в) Относительные скорости роста цепи в *цис*- и *транс*-регулирующих системах.

Проведенные ранее в нашей лаборатории исследования показали на примерах индивидуальных металлоорганических соединений Ti, Ni, Cr, Nb, Co, что на одном и том же переходном металле, в зависимости от природы окружающих его лигандов, могут быть реализованы все возможные микроструктуры с высокой избирательностью действия^{48, 49, 60, 61, 63}. Исходя из предлагаемой схемы стереорегулирования, можно было ожидать, что на одном и том же металле *цис*-регулирующие системы, как правило, должны характеризоваться значительно более высокой скоростью роста цепи, чем *транс*-регулирующие. В работе¹⁴⁸ сопоставлены относительные скорости роста цепи в *цис*- и *транс*-регулирующих системах на основе соединений Cr^{3+} , Ni^{2+} и Ti^{4+} .

Полимеризация диенов под влиянием активного центра $R_2Cr-O-SiO_2$, возникающего при взаимодействии $\pi-R_3Cr$ с гидроксильными группами прокаленного алюмосиликата, протекает по механизму «живых» цепей и приводит к образованию *транс*-полимеров³⁰⁻³². Молекулярный вес по-

ТАБЛИЦА 9
Отношение скоростей роста в *цис*- и *транс*-регулирующих системах

Номер	Каталитическая система	Мономер	Микроструктура цепи, %				v_a/v_b
			<i>цис</i>	<i>транс</i>	1,2-	3,4-	
1a		изопрен	95	0	0	5	$\sim 10^3$
1б		изопрен	0	95	0	5	
2a	$\pi\text{-RNiCl}\cdot(\text{CCl}_3\text{COO})_2\text{Ni}$	бутадиен	97	0	3	—	$7,8 \cdot 10^2$
2б	$(\pi\text{-RNiI})_2, v=k[\text{Ni}]^{0,5}$	бутадиен	0	95	5	—	$7,8 \cdot 10^2$
3a	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}, v=k[\text{Ti}]^{0,5}$	бутадиен	95	2	3	—	$7,4 \cdot 10^3$
3б	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$	бутадиен	20	20	60	—	

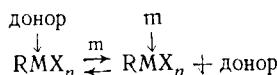
лимера в данной системе определяется уравнением:

$$M_b = \frac{m}{2n}$$

где m — количество заполимеризованного мономера, а n — концентрация хроморганического соединения. Активный центр, возникающий при взаимодействии $\pi\text{-R}_3\text{Cr}$ с прокаленной окисью алюминия, является катализатором для получения *цис*-полимеров изопрена и бутадиена. Характерной особенностью этой системы является образование очень высокомолекулярных продуктов при малой глубине конверсии, обусловленное высокой скоростью роста цепи.

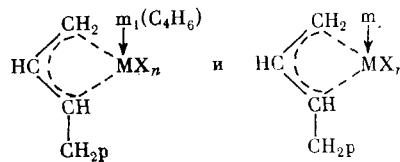
Сопоставление молекулярных весов при малой глубине конверсии отражает отношение скоростей роста цепи в указанных системах (v_a/v_b) (табл. 9). Для расчета значений v_a/v_b в случае Ni и Ti были использованы кинетические данные, опубликованные в работах^{43, 56, 57, 70}. В случае систем, в которых скорость полимеризации была пропорциональна концентрации переходного металла в степени 0,5, условно принималось, что количество мономерных активных центров составляло 1% от общего количества катализатора. Из приведенных в табл. 9 данных следует, что обращение стереоспецифичности действия системы для данного переходного металла из *цис*- в *транс*-регулирующую сопровождается резким снижением скорости роста цепи. Любые факторы, приводящие к «застриванию» концевого звена растущей цепи в активном центре, сопровождаются увеличением доли реакций *анти* — *син*-изомеризации и соответственно содержания *транс*-звеньев в полимерах.

Обращение стереоспецифичности действия системы из *цис*- в *транс*- под влиянием электронодонорных соединений, координирующихся с переходным металлом, по-видимому, связано с увеличением продолжительности «жизни» концевого звена согласно равновесию:



Как отмечалось выше, обращение стереоспецифичности действия под влиянием электронодоноров сопровождается значительным уменьшением скорости полимеризации. Отмеченное в ряде исследований взаимное влияние мономеров на микроструктуру цепи при координационной сополимеризации может быть объяснено, исходя из рассмотренного механизма.

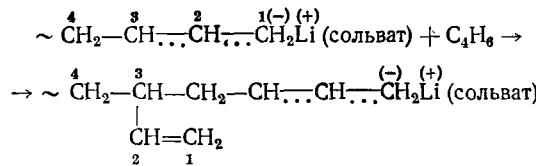
ма стереорегулирования, изменением скорости вхождения мономеров в цепь.



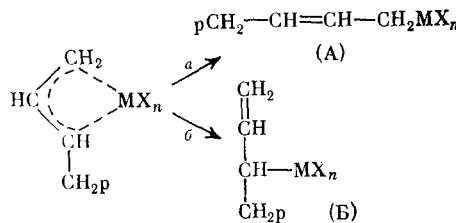
Если скорость вхождения в цепь m_2 (изопрен, пиперилен и др.) ниже скорости вхождения бутадиена, то это сопровождается увеличением продолжительности «жизни» концевого λ -кротильного звена и вероятности анти — син-изомеризации.

г) О механизме формирования 1,2- и 3,4-звеньев.

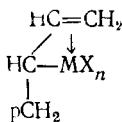
Многочисленными исследованиями установлено, что металлоорганические соединения лития в присутствии различных сольватирующих соединений (тетрагидрофурана и др.) и металлоорганические соединения калия и натрия в углеводородных средах при полимеризации диенов приводят к преимущественному образованию 1,2- и 3,4-звеньев^{149—154}. В работах^{155, 156} методом ЯМР-спектроскопии в пердейтеротетрагидрофуране изучено распределение заряда в концевом звене полибутадиениллития и полиизопрениллития. Установлено, что в отсутствие мономера заряд в «живых» цепях локализован в основном на концевом углеродном атоме. Между тем при образовании 1,2- и 3,4-звеньев реакционный центр реализуется на третьем от конца цепи углеродном атоме:



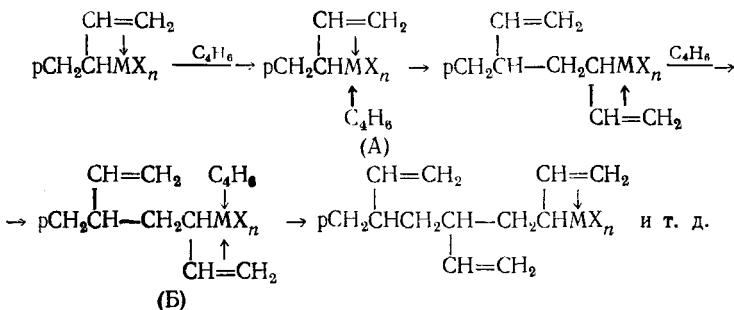
В модельных реакциях с водой, спиртом и другими соединениями, как показано в^{116, 117, 157}, кротильный анион реагирует в соответствии с распределением заряда с образованием равновесной смеси бутенов, содержащей только ~3% α -бутена. Отсюда следует, что перенос реакционного центра на третий атом углерода протекает, по-видимому, под влиянием полимеризующегося мономера. Следует отметить, что подобный перенос реакционного центра под влиянием мономера наблюдается, вероятно, и при радикальной полимеризации диенов, так как содержание 1,2- и 3,4-звеньев в полимерах значительно выше равновесного и не зависит от температуры полимеризации, в то время как соотношение *цикло* и *транс*-структур меняется с температурой, приближаясь к равновесному. Выше отмечалось, что в координационных системах акту вхождения мономера в цепь предшествует стадия образования σ -связи C — металл



Образование 1,2- и 3,4-звеньев, по-видимому, соответствует случаю, когда σ -форма (Б) оказывается более выгодной, чем (А). Этому может способствовать координация переходного металла с электронодонорными сольватирующими компонентами, как в случае «кобальтовых» катализитических систем, и π -комплексообразование винильных групп с переходным металлом:



Последнее позволяет объяснить преимущественное образование синдиотактических звеньев при полимеризации бутадиена под влиянием различных соединений переходных металлов (Со, Mo, W):



Комpleксы (А) и (Б), образующиеся попаременно в ходе роста цепи, стерически различаются по положению π -координирующихся двойных связей и мономера. В случае π -аллильных комплексов молибдена, как было показано ³⁸⁻⁴⁰, образуется кристаллический синдиотактический 1,2-полибутадиен. Следует также отметить, что поли- π -аллильные комплексы общей формулы $\pi\text{-R}_3\text{M}$, как правило, вызывают преимущественное формирование 1,2-звеньев. Это было показано на примере $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}^{60, 61}$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_2\text{Cr}^{29}$, $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_3\text{Ti}^{158}$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9)_3\text{Ti}^{24}$ и $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_3\text{Nb}^{48}$. Исключением является $\pi\text{-R}_3\text{Rh}$, стереоспецифичный для формирования *транс*-звеньев ⁴⁸.

III. РАСКРЫТИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

1. Механизм реакций метатезиса

Раскрытие циклоолефинов — новый путь координационного катализа, открывающий перспективы синтеза каучуков и других полимерных материалов, не доступных для получения обычными методами полимеризации. Реакция раскрытия циклоолефинов была впервые описана в работах ^{159, 160}. Изучение координационного катализа в реакциях метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов некоторое время развивалось параллельно и независимо, пока не была установлена полная идентичность природы этих реакций и возможность их инициирования одними и теми же системами. В качестве катализаторов были использованы системы, состоящие преимущественно из алюминийорганических соединений и галогенидов некоторых переходных металлов (W, Mo и др.). В табл. 10 приводятся отдельные примеры систем, применяемых для метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов.

Указанные катализитические системы по составу весьма близки к циглеровским, используемым для стереоспецифичной полимеризации диенов

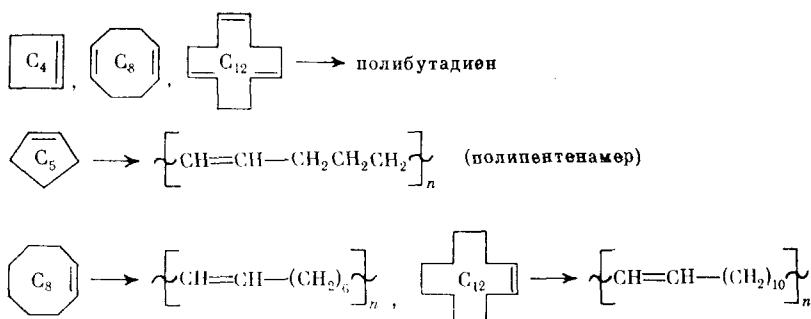
ТАБЛИЦА 10

Состав некоторых систем, используемых для реакций метатезиса олефинов и раскрытия циклоолефинов

Кatalитическая система	Ссылки	Кatalитическая система	Ссылки
$RAlCl_2 + MoCl_2(NO)_2 \cdot (PPh_3)_2$	161	$R_4Sn + WCl_6$	166
$RAlCl_2 + WCl_2(NO_2) \cdot (PPh_3)_2$	161	$R_3Al + ReCl_5$	167
$RAlCl_2 + WCl_6$	162, 163	$Mo(CO)_6 + Al_2O_3$	168
$R_3Al(R_2AlCl) + WCl_6$	164	$MoO_3 Al_2O_3$	168
$R_3Al + MoCl_5$	164	$Re_2O_7 Al_2O_3$	169
$RLi + WCl_6$	165		

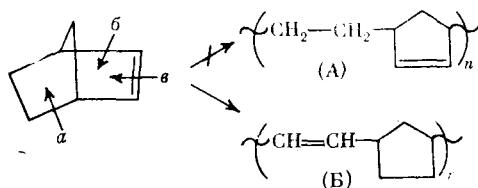
и олефинов, но не эффективным в процессах раскрытия циклоолефинов. Непременным условием циглеровского катализа является образование металлоорганического соединения, в котором рост цепи протекает по связи C — металл. Ниже будет показано, что в реакциях раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов мы встречаемся с новым типом активных центров.

Полимеризация циклоолефинов под влиянием гомогенных систем, протекающая с очень большими скоростями при низких температурах, приводит к образованию высокомолекулярных продуктов, сохраняющих ненасыщенность исходного циклоолефина.

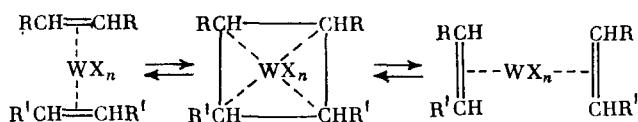


Раскрытие циклобутена, циклооктадиена и циклододекатриена приводит к полиизобутидиену. Возможность получения *цис*-полиизобутидиена из циклооктадиена привлекла внимание исследователей в связи с малым тепловым эффектом реакции (около 8 ккал/моль). Раскрытие циклопентена ведет к высокоэластичным *цис*- и *транс*-полимерам, содержащим в элементарном повторяющемся звене цепи пять углеродных атомов¹⁷⁰. Раскрытие циклооктена и циклододекена в зависимости от соотношения *цис*- и *транс*-звеньев ведет к аморфным каучукам или к кристаллическим *транс*-полимерам с температурой плавления соответственно 73 и 83° С. При сополимеризации различных циклов образуются аморфные каучуки, которые после полного завершения реакции содержат статистически распределенные мономерные звенья в соотношениях, соответствующих составу исходной смеси мономеров, независимо от их относительной реакционной способности. Это определяется тем, что в реакциях перераспределения участвует также ненасыщенная полимерная молекула^{171–174}. Вначале предполагалось, что раскрытие циклоолефина происходит в результате разрыва связи C—C, смежной с двойной связью¹⁷⁵. Доводом в пользу такого механизма послужили результаты изучения структуры по-

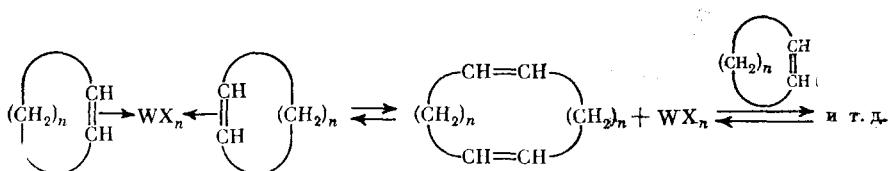
ли норборнена:



Раскрытие норборнена с разрывом связи С—С в направлении *a* должно приводить к образованию полимера, содержащего ненасыщенные пятичленные циклы (структура (А)). Исходя из обычных представлений о природе активных центров радикального и ионного характера, можно было предположить, что этот путь разрыва наиболее выгоден, учитывая, что при этом реализуется эффект сопряжения активного центра с двойной связью. Однако, как показали экспериментальные данные, образующийся полимер имеет структуру (Б), что послужило основанием для вывода¹⁷⁵ о протекании реакции по пути *b*. Позднее в^{176, 177} было однозначно установлено, что раскрытие цикла протекает в направлении *b*, т. е. полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла является частным случаем общей реакции метатезиса олефинов. Для реакции метатезиса олефинов был предложен механизм¹⁷⁸, предполагающий образование в координационной сфере переходного металла промежуточного «квазициклобутанового» комплекса из двух молекул олефинов:



Этот механизм был перенесен¹⁷⁹ на процесс полимеризации циклоолефинов.



Приведенная схема предусматривает ступенчатый механизм полимеризации, при котором последовательно образуются димеры, тримеры и т. д., сопоставимые по своей реакционной способности (в случае малонапряженных циклов) с исходным мономером. Отсюда следует, что в начальной стадии полимеризации реакционная система должна в основном состоять из низкомолекулярных олигомерных продуктов. Цепной процесс принципиально отличается от ступенчатого тем, что уже на самой ранней стадии полимеризации могут образоваться высокомолекулярные продукты при малом выходе олигомерных форм. Однако, проведенные исследования полимеризации различных циклоолефинов показали^{173, 174, 180, 181}, что уже в самом начале процесса — при глубине конверсии 5—10% — образуются полимеры очень высокого молекулярного веса (см. табл. 11).

ТАБЛИЦА II

Характеристические вязкости полимеров, полученных из циклоолефинов^{173, 177, 180, 181}

Циклоолефин	Каталитическая система	Глубина конверсии, %	$[\eta]$ дл/г
Норборнен	$\text{AlBr}_3 - \text{WCl}_6$ — тиофен	13	5,5
	$(\text{изо-Bu})_3\text{Al} - \text{WCl}_6$	11	2,4
	$(\text{изо-Bu})_2\text{AlCl} - \text{WCl}_6$	9	1,8
Циклопентен	$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 - \text{WCl}_6$	7,5	6,0
	$\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3 - \text{WCl}_6$	15	5,0
	$\text{PhCHN}_2 - \text{WCl}_4$	10	7,8
Циклооктадиен-1,5	$\text{AlBr}_3 - \text{WCl}_6$ — тиофен	12	2,3
	$(\text{изо-Bu})_3\text{Al} - \text{WCl}_6$	11	1,5
	$(\text{изо-Bu})_2\text{AlCl} - \text{WCl}_6$	12	0,9
	$\text{PhCHN}_2 - \text{WCl}_6$	6	4,2
Циклооктен	$(\text{изо-Bu})_2\text{AlCl} - \text{WCl}_6$	10	0,8
Циклододекен	$(\text{изо-Bu})_2\text{AlCl} - \text{WCl}_6$	5	0,7

Количество образующихся олигомерных продуктов невелико и, как будет показано ниже, их образование связано не с процессом полимеризации, а с циклодеструкцией полимеров. Образование высокомолекулярных продуктов в начальной стадии полимеризации является указанием на цепной механизм процесса и на образование в системе каких-то весьма реакционноспособных активных центров, ведущих цепной процесс^{173, 174, 182, 183}. Этот вывод, по-видимому, следует распространить и на реакцию метатезиса олефинов. Представляется необходимым рассмотреть отдельные стадии этого процесса.

2. Инициирование

Все известные до настоящего времени активные центры, осуществляющие цепной процесс полимеризации (свободные радикалы, ионы, ионные пары, обычные координационные системы с участием металлоорганических соединений), не эффективны в реакциях раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов. Представляется несомненным, что мы встречаемся с новым типом активных центров. В работах^{182, 183} впервые было высказано предположение, что цепной процесс раскрытия циклоолефинов протекает с участием активных центров, представляющих собой комплексы карбенов с переходными металлами. Одним из доводов в пользу карбеновой природы активных центров явилось образование циклопропана и метилциклопропана при выдерживании этилена над катализатором метатезиса¹⁶⁸. В работах^{180, 184} приведены экспериментальные данные, которые можно рассматривать как прямое доказательство возможности инициирования цепного раскрытия циклоолефинов с помощью монокарбеновых комплексов. Установлено, что распад фенилдиазометана и этилдиазоацетата под влиянием хлоридов вольфрама инициирует цепной процесс раскрытия циклопентена и циклооктадиена с образованием очень высокомолекулярных полимеров. Реакция в случае фенилдиазометана протекает практически мгновенно при комнатной температуре (табл. 12).

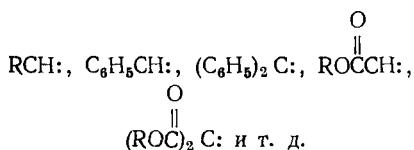
Распад диазосоединений под влиянием солей меди и некоторых других металлов — классический путь получения карбенов. Образование очень высокомолекулярных продуктов $[\eta] = 4-9$ дл/г указывает на то, что в реакции участвуют очень малые количества активных центров, характеризующихся большой продолжительностью жизни. Хорошо извест-

ТАБЛИЦА

Полимеризация циклоолефинов под влиянием карбеновых комплексов (20°)

Каталитический комплекс	Мономер (m)	[m]/W	[RCHN ₂]/[W]	Продолжительность реакции, мин	Выход полимера, %	[η], дл/г
$C_6H_5-CH \div WX_n$	циклогептен	10 ³	0,4	1	18,2	9
	циклогептен	10 ²	0,005	1	10	7,8
	циклооктадиен-1,5	5 · 10 ²	0,01	1	6	4,2
$C_2H_5OCOCH \div WX_n$	циклогептен	10 ⁻³	1	15	65	0,77
	циклогептен	10 ³	0,2	20	62	0,82
	циклооктадиен-1,5	5 · 10 ³	3	20	62	1,33

но, что обычные карбены в растворах представляют собой весьма реакционные частицы, неизбирательно присоединяющиеся по связям C—H, C=C и т. д. Их реакционная способность падает в ряду:

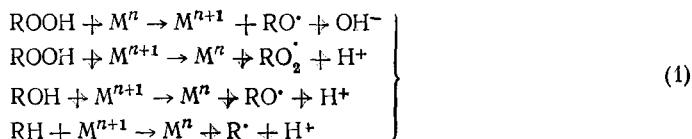


В некоторых случаях карбены проявляют примерно такую же избирательность в реакциях внедрения по третичной, вторичной и первичной C—H-связям¹⁸⁵, как алкильные свободные радикалы в реакциях отрыва атома H. Наибольший эффект стабилизации карбенов достигается в случае их координации с переходными металлами.

Так, многие комплексы карбенов с нульвалентными или одновалентными металлами (Cr^0 , Mo^0 , W^0 , Te^0 , Mn^{1+} , Re^{1+} , Rh^{1+}), содержащие у реакционного центра один или два атома кислорода, азота или серы $(\text{RO} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C:M} \\ \diagdown \end{array} \text{RO})$, представляют собой стабильные при обычных температу-

рах кристаллические соединения^{186, 187}. Это указывает на то, что координация с переходным металлом является фактором, энергетически благоприятствующим образованию карбенов. Избирательность действия карбеновых активных центров в реакциях раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов, по-видимому, в первую очередь связана со стабилизацией их на переходном металле.

Хорошо известны основные типы окислительно-восстановительных систем с участием переходных металлов, генерирующих свободные радикалы:



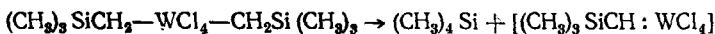
Образование свободных радикалов (реакции (1)) связано с одноЭлектронными переходами в ходе окисления или восстановления металла. Схема реакции (2) предусматривает возможность образования карбонового центра в результате перехода двух электронов в одном акте. Подобная окислительно-восстановительная система, эффективная для

полимеризации циклоолефинов до температуры -70° , изучена^{181, 188} на примере реакции некоторых литийорганических соединений с WCl_6 : $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li} + \text{WCl}_6$ и $(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_2\text{Li} + \text{WCl}_6$. Изучение состава продуктов взаимодействия при 20° в бензоле и α, α, α -тридайтеротолуоле дало результаты^{181, 188}, приведенные в табл. 13.

ТАБЛИЦА 13
Состав продуктов взаимодействия

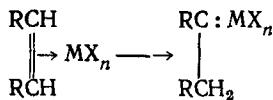
RLi/ WCl_6	Выделенные продукты	Выход от RLi, моль. %	
		в C_6H_6	в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$
1:1	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	29—33	25
	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	24—26	28
1:1	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	44	—
	$(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$	11	—
2:1	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	34,5	—
	$(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$	24,0	—

с радикалом $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2^+$, который может возникнуть в результате гомолитического распада вольфраморганического соединения. Авторы^{181, 188} отмечают, что соединения $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ и $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ могут возникнуть в результате диспропорционирования двух групп по реакции:

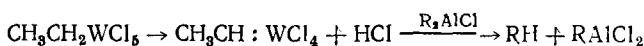


С этим коррелирует повышение выхода $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$ с увеличением соотношения RLi/ WCl_6 (табл. 13).

В обычных системах, применяемых для реакций раскрытия циклоолефинов и метатезиса олефинов, карбеновые активные центры могут образоваться в частности путем изомеризации π -олеинового комплекса:

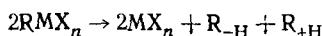


Подобная схема предложена¹⁸⁹ для объяснения образования некоторых стабильных карбеновых комплексов платины. В работе¹⁹⁰ показано, что хлориды вольфрама в восстановленной форме (W^{4+} и W^{5+}) сами по себе инициируют полимеризацию циклолентена в условиях, когда катализатор подвергается облучению ультрафиолетовым светом. Не исключено, что в данном случае реализуется указанный механизм генерирования карбенов. В системах, содержащих алкилирующие органические соединения алюминия, олова или других металлов, не исключается возможность генерирования карбенового комплекса за счет реакции:

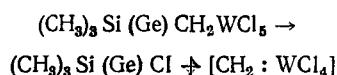


Подобный путь распада может протекать только в системах, в которых образование карбена становится энергетически выгодным за счет стабилизации его в состоянии координации с переходными металлами.

Алкильные производные многих других переходных металлов (Ni, Cr, Co и др.), как известно^{45, 191, 192}, распадаются по механизму диспропорционирования:



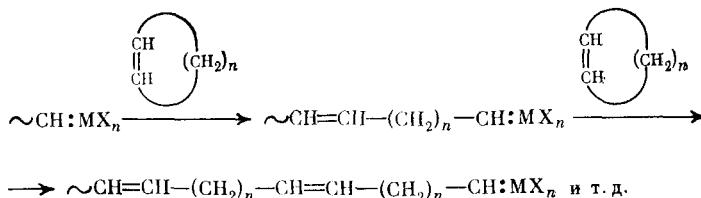
Возникновение $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ связано с распадом металлоорганического соединения вольфрама, сопровождающимся образованием карбенового комплекса:



Отсутствие $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{D}$ при распаде в среде α, α, α -тридайтеротолуола указывает на то, что образование этого соединения не связано

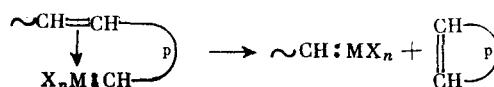
3. Механизм роста цепи

В работах^{180, 182, 183} предложен следующий механизм роста цепи под влиянием карбеновых комплексов:

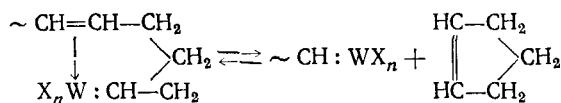


Данная схема предусматривает, что акты роста цепи приводят к образованию линейных полимерных молекул.

По мере уменьшения концентрации мономера увеличивается вероятность реакции карбенового активного центра с двойными связями собственной цепи, что приводит к деструкции и к образованию циклических молекул.



В тех случаях, когда существует большая стерическая вероятность комплексообразования переходного металла с ближайшей двойной связью полимерной цепи, возникает равновесие полимер — мономер, как это было установлено для циклопентена¹⁸³.



Состояние равновесия зависит от структуры концевого звена. В случае *цис*-конформации звена, как показано в¹⁸⁴, равновесие сдвинуто больше в сторону мономера, чем в случае *транс*-звена. *цис*-Полипентенамер получался под влиянием системы $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Si-WCl}_6$.

Для других циклоолефинов реакция активного центра с двойной связью собственной цепи приводит к образованию набора ненапряженных олигомерных циклических молекул, доля которых возрастает с уменьшением концентрации мономера и полимера в растворе. В работах^{171, 172, 195} показано, что линейный высокомолекулярный полибутадиен и полициклооктадиен в разбавленных растворах под влиянием рассматриваемых катализаторов быстро подвергаются циклодеструкции с образованием набора циклических олигомерных молекул (табл. 14).

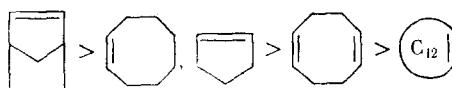
В некоторых системах реакция доходит до равновесия за 10—15 минут, причем состояние равновесия определяется концентрацией полимера в растворе. Характерным для процесса циклодеструкции является образование олигомеров с очень широким молекулярно-весовым распределением ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 4$), что находится в согласии с данными Штокмайера и др.¹⁹⁶ для реакции сложноэфирной поликонденсации.

Общие закономерности обычных процессов радикальной или ионной сополимеризации определяются относительной реакционной способностью мономеров и соответствующих им активных центров. Пока нет данных, позволяющих оценить относительную реакционную способность

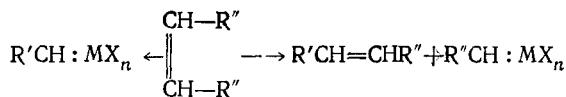
ТАБЛИЦА 14
Циклодеструкция *cis*-полибутадиена и полициклооктадиенамера, бензол (20°)

Каталитическая система	Полимер	Концентрация полимера, вес. %	\bar{M}_n исходного полимера	Время, мин	\bar{M}_n полимера
WCl ₆ —EtAlCl ₂	<i>cis</i> -полибутадиен	4	127 000	120	3 400
WCl ₆ —EtAlCl ₂	<i>cis</i> -полибутадиен	8	220 000	25	9 000
W(OR) ₂ Cl ₄ —EtAlCl ₂	<i>cis</i> -полибутадиен	8	220 000	30	10 000
W(OR) ₂ Cl ₄ —EtAlCl ₂	полиоктадиенамер	8	[η]=2,5 дл/г	30	[η]=0,20 дл/г

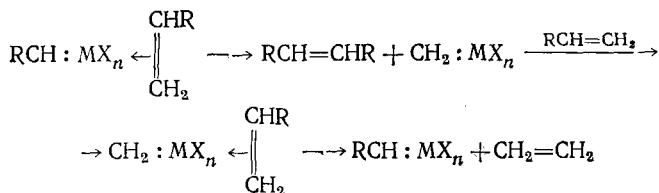
различных карбенов в состоянии координации с переходным металлом. Следует отметить, что при сополимеризации незамещенных циклоолефинов природа активных центров остается неизменной, так как вхождение их в цепь всегда сопровождается регенерацией одного типа активного центра ($\sim \text{CH} : \text{MX}_n$). По относительной реакционной способности при сополимеризации (по значениям r_1 и r_2) ¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ они располагаются в ряд:



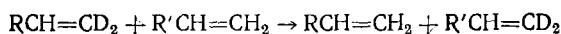
Реакция метатезиса неразветвленных β -олефинов, так же как сополимеризация циклоолефинов, протекает через однотипные карбеновые центры без тепловых эффектов:



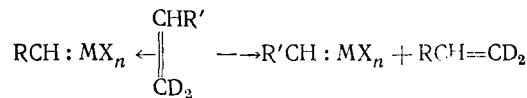
Под влиянием гомогенных каталитических систем эта реакция, как уже отмечалось, протекает с огромной скоростью. Реакция метатезиса α -олефинов с теми же системами протекает очень медленно. Как отмечалось в ^{188, 200}, смысл этого явления заключается в том, что перераспределение α -олефинов может протекать только через чередующиеся стадии перехода от вторичных карбеновых комплексов к первичным:



Если реакционная способность вторичного карбенового комплекса несколько ниже, чем первичного, то в условиях цепного процесса это должно приводить к сильному замедлению реакции метатезиса. Как было показано в работах ^{201, 202}, α -олефины перераспределяются даже быстрее β -олефинов с внутренними двойными связями, но реакция сопровождается только обменом метиленовых групп:

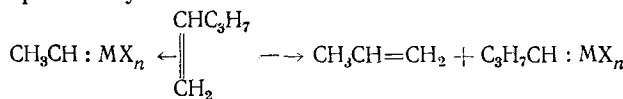


Такой процесс протекает лишь с участием вторичных карбеновых комплексов:



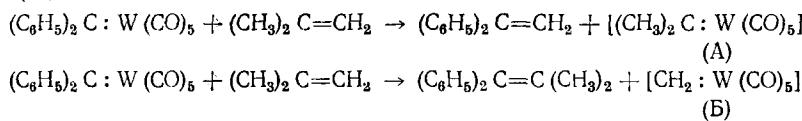
Экспериментальное подтверждение роли этого фактора в кинетике процесса получено при исследовании первичных продуктов сометатезиса пентена-1 и бутена-2, взятых в эквимолярных соотношениях²⁰³.

Гомометатезис пентена-1, проходящий через чередующиеся стадии первичных и вторичных активных центров, должен приводить к образованию этилена. Более выгодным представляется сометатезис через вторичные карбеновые центры, который в рассматриваемом случае должен приводить к пропилену:



Проведенные исследования²⁰³ показали, что главным первичным продуктом реакции является пропилен, а этилен практически не образуется. В условиях конкурирующих направлений реакция протекает по энергетически наиболее выгодному пути.

Показано²⁰⁴, что при взаимодействии карбенового комплекса $(\text{CO})_5\text{W : CPh}_2$ с изобутиленом образуется только $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=CH}_2$, а не $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=C(CH}_3)_2$. Причину этого можно понять, исходя из того, что образование продукта (А) энергетически выгоднее, чем образование продукта (Б):



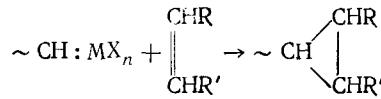
Комплекс (А) распадается далее с образованием пропилена.

Позднее было установлено²⁰⁵, что при аналогичной реакции карбенового комплекса $(\text{CO})_5\text{W : C(C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ с пентеном-1 выход $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C=CH}_2$ (и соответственно вторичного карбенового комплекса) в 600 раз превышает выход $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C=CHC}_3\text{H}_7$ (и метиленового комплекса (Б)).

Важно отметить, что карбены $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C :}$ и $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C :}$ на атоме вольфрама занимают одно координационное место, вытесняя одну группу CO .

4. О возможных путях обрыва цепного процесса метатезиса

Вопрос о механизме обрыва цепи в процессе метатезиса следует рассматривать с учетом известных данных о специфических превращениях карбенов. Наиболее специфической реакцией карбенов в растворе является образование циклопропановых группировок:

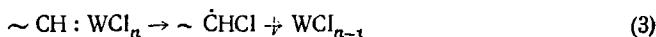


Подобные реакции, как известно, протекают и с комплексно-связанными карбенами.

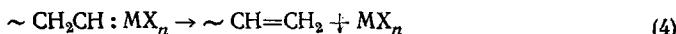
На примере различных производных циклопропана (*n*-амил-, фенил-, *n*-бутоксициклоалканы) показано²⁰⁶, что под влиянием WCl_6 и других компонентов катализитических систем эти соединения быстро изомеризуются в соответствующие олефины и продукты их дальнейших превращений. Таким образом, образование циклопропановых группировок приводит к обрыву цепи. При полимеризации циклоолефинов появление в системе олефинов линейного строения вызывает также снижение молекулярного веса поликалкенамеров в связи с участием таких олефинов в реакциях сометатезиса.

Как и в цепных реакциях радикального и ионного характера, можно ожидать замедление или полное ингибирование процесса раскрытия циклоолефинов или метатезиса олефинов, если в системе имеются примеси олефинов, способных образовывать более стабильные карбеновые комплексы. Такими соединениями могут быть, например, винилалкиловые эфиры, 1,1-дифенилэтилен, которые способны генерировать центры типа $ROCH : MX_n$ и $(C_6H_5)_2C : MX_n$. В работе¹⁸⁴ нами показано, что фенилбензоилдиазометан, распадающийся каталитически с выделением азота под влиянием WCl_6 , не инициирует полимеризацию циклопентена.

Другой возможный путь обрыва цепи связан с восстановлением переходного металла, сопровождающимся образованием свободного радикала:

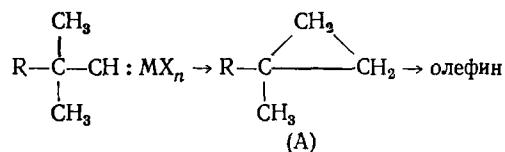


К обрыву цепи ведет также миграция атома Н в карбеновом комплексе в соответствии с уравнением:



Принципиальная возможность протекания такой реакции показана Фишером²⁰⁷ на примере модельных соединений — фенилалкилкарбенвольфрампентакарбонилов.

Образование полимеров очень высокого молекулярного веса при полимеризации циклопентена под влиянием систем диазосоединения — галогениды вольфрама¹⁸⁰ указывает на то, что роль реакций (3), (4), по-видимому, невелика. Но вероятность реакции (4) увеличивается при наличии метильных заместителей у второго атома углерода:



В случае указанного вторичного карбена в растворе выход продукта (A) достигает 92—97%¹⁸⁵.

Высказанные соображения о возможных путях обрыва цепного процесса, инициированного карбеновыми комплексами, основываются только на аналогиях с поведением карбенов в растворах. В состоянии координации с переходными металлами картина может существенно измениться, и специфика реакций подобных комплексов пока не изучена.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, Л. С. Иванова, В. А. Кроль, В. Н. Рейх, Хим. наука и пром-сть, 2, 391 (1957).
2. G. Natta, L. Porri, A. Mazzei, D. Morero, Chim. Ind., 41, 398 (1959).

3. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, Хим. наука и пром-сть, 2, 393 (1957).
4. W. Franke, Kautschuk und Gummi, 11, 254 (1958).
5. Дж. Натта, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 112.
6. P. H. Moegel, M. H. Lehr, J. Polymer Sci., A-3, 217 (1965).
7. Патент ФРГ 1096614 (1959); С. А., 56, 587 (1962).
8. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. Г. Журавлева, Р. Н. Ковалевская, Т. Н. Куреньгина, ДАН СССР, 120, 1068 (1959).
9. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнецова, К. Г. Годолова, Там же, 135, 847 (1960).
10. M. Gippin, Rubber Age, 89, 802 (1961).
11. M. Gippin, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 5, 1102 (1964).
12. C. Longiave, R. Gastelli, G. F. Croce, Chim. Ind., 43, 625 (1964).
13. G. Natta, L. Porri, L. Fiore, A. Mazzei, Там же, 40, 362 (1958).
14. G. Natta, L. Porri, L. Fiore, A. Mazzei, Там же, 41, 116 (1959).
15. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшулер, ДАН СССР, 124, 595 (1959).
16. E. Susa, J. Polymer Sci., C-4, 399 (1964).
17. G. Naitta, L. Porri, L. Flore, Makromol. Chem., 77, 126 (1964).
18. G. Wilke, Angew. Chem., 68, 306 (1956).
19. G. Wilke, J. Polymer Sci., 38, 45 (1959).
20. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, F. Ciampelli, G. Alledra, Makromol. Chem., 51, 229 (1962).
21. G. Natta, L. Porri, P. Corradini, G. Zanini, F. Ciampelli, J. Polymer Sci., 51, 463 (1961).
22. J. Furukawa, R. Hirai, M. Nakaniwa, Там же, B-7, 671 (1969).
23. J. Furukawa, Angew. Makromol. Chem., 23, 189 (1972).
24. О. Н. Яковлева, О. К. Шараев, К. Г. Мицсеров, Т. К. Выдрина, Г. Н. Бондаренко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 218, 593 (1974).
25. С. И. Бейлин, И. Н. Маркевич, С. Б. Гольштейн, Г. Н. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск, Там же, 218, 837 (1974).
26. С. И. Бейлин, Г. Н. Бондаренко, В. М. Вдовин, Б. А. Долгоплоск, И. Н. Маркевич, Н. С. Наметкин, В. А. Полетаев, В. И. Свергун, М. Б. Сергеева, Там же, 218, 1347 (1974).
27. В. А. Яковлев, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, О. Н. Яковлева, Высокомол. соед., А-11, 1645 (1969).
28. В. А. Яковлев, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1970.
29. И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, Г. Н. Бондаренко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 228, 351 (1976).
30. В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., Б-12, 566 (1970); А-15, 647 (1973).
31. В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 211, 862 (1973).
32. В. Л. Шмонина, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1973.
33. А. Х. Багдасарьян, В. Л. Кофман, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 219, 102 (1974).
34. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 202, 1329 (1972); 208, 856 (1973).
35. С. И. Бейлин, С. Б. Гольштейн, Б. А. Долгоплоск, А. М. Крапивин, Е. И. Тинякова, И. Ш. Гузман, Г. Н. Бондаренко, Там же, 235, 99 (1977).
36. Г. М. Черненко, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1973.
37. Р. И. Тер-Минасян, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 214, 824 (1974).
38. Р. И. Тер-Минасян, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск. Там же, 194, 1372 (1970).
39. Р. И. Тер-Минасян, О. П. Паренаго, В. Ф. Чиркова, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Кинетика и катализ, 17, 935 (1976).
40. В. М. Фролов, Докт. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1975.
41. И. А. Орешкин, Л. И. Редькина, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Высокомол. соед., Б-14, 384 (1972).
42. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, ОХН, 1971, 661.
43. И. Ш. Гузман, О. К. Шараев, Н. Н. Чигир, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., А-17, 1932 (1975).
44. Т. К. Выдрина, И. Ш. Гузман, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, О. Н. Яковлева, ДАН СССР, 230, 602 (1976).
45. М. В. Кондырев, Д. А. Фомин, ЖРФХО, 47, 190 (1915).
46. G. Wilke, B. Bogdanovic, Angew. Chem., 73, 756 (1961).
47. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, O. Heimbach, W. Keim, M. Krüner, W. Ober-

- Kirch, T. Tanaka, E. Steinrucke, D. Walter, H. Zimmermann, Angew. Chem., 78, 157 (1966).*
48. И. А. Орешкин, И. Я. Островская, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 173, 1349 (1967).
49. Б. А. Долгоплоск, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2130.
50. E. O. Fischer, H. Werner, Z. Chem., 2, 174 (1962).
51. А. В. Волков, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 183, 1083 (1968).
52. А. Г. Азизов, Т. К. Выдрина, О. К. Шараев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 195, 349 (1970).
53. В. М. Фролов, Г. В. Исагулянц, В. М. Горелик, А. П. Климов, О. П. Паренаго, Ю. И. Дербенцев, Б. А. Долгоплоск, Там же, 195, 860 (1970).
54. G. Wilke, Angew. Chem., 75, 10 (1963).
55. В. М. Фролов, Г. В. Исагулянц, В. М. Горелик, А. П. Климов, О. П. Паренаго, Б. А. Долгоплоск, Кинетика и катализ, 13, 498 (1972).
56. Т. К. Выдрина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 183, 591 (1968).
57. Т. К. Выдрина, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1970.
58. В. М. Фролов, А. В. Волков, О. П. Паренаго, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР 177, 1359 (1967).
59. C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92, 6777 (1970).
60. И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., А-11, 1840 (1969).
61. И. А. Орешкин, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1968.
62. В. А. Dolgoplosk, E. I. Tinyaikova, N. N. Stejanovskaya; I. A. Oreshkin, V. L. Shmonina, Европ. Polym. J., 10, 605 (1974)
63. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π-аллильных комплексов, «Наука», М., 1968.
64. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 344.
65. Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., 13, 325 (1971).
66. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, ДАН СССР, 161, 583 (1965).
67. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, Н. И. Чеснокова, В. А. Яковлев, Высокомол. соед., 6, 2202 (1964).
68. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1507.
69. L. Porri, G. Natta, M. C. Galazzi, Chim. Ind., 46, 428 (1964).
70. А. М. Лазуткин, В. А. Ващевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, ДАН СССР, 175, 859 (1967).
71. Т. В. Соболева, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 212, 893 (1973).
72. F. Dawans, Ph. Teyssié, J. Polymer Sci., B-7, 111 (1969).
73. А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, О. К. Шараев, ДАН СССР, 177, 140 (1967).
74. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 177, 361 (1967).
75. А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1170.
76. А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Б. А. Долгоплоск, Там же, 1967, 2584.
77. А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., 11, 746 (1969).
78. А. Г. Азизов, О. К. Шараев, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, ДАН СССР, 190, 582 (1970).
79. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 164, 119 (1965).
80. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., А-9, 633 (1967).
81. К. Г. Миессеров, И. Л. Кершенбаум, Б. А. Долгоплоск, А. И. Антонова, ДАН СССР, 166, 1111 (1966).
82. К. Г. Миессеров, И. Л. Кершенбаум, Р. Е. Лобач, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., Б-10, 673 (1968).
83. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1632.
84. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Г. П. Карпачева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 197, 1344 (1971).
85. И. Я. Островская, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1973.
86. F. Dawans, J. P. Durand, Ph. Teyssié, J. Polymer Sci., B-10, 493 (1972).

87. В. М. Фролов, Ф. Даванс, Г. В. Исагулянц, Е. С. Новикова, А. П. Клинов, О. П. Паренаго, Б. А. Долгоплоск, Кинетика и катализ, 15, 1475 (1974).
88. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева, Т. Н. Куреньгина, Н. С. Кирюкова, ДАН СССР, 144, 592 (1962).
89. В. Я. Богомольный, Б. А. Долгоплоск, З. П. Чиркова, Там же, 159, 1069 (1964).
90. В. Я. Богомольный, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., Б-10, 370 (1968).
91. В. Я. Богомольный, Канд. дисс., ИВС АН СССР, Л., 1968.
92. И. И. Ермакова, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1965.
93. И. И. Ермакова, Е. Н. Кропачева, А. И. Кольцов, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., А-11, 1639 (1969).
94. B. A. Dolgoplosk, G. P. Belonovskaya, E. N. Kropacheva, J. Polymer Sci., 53, 209 (1961).
95. И. И. Ермакова, Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, А. И. Кольцов, К. В. Нельсон, ДАН СССР, 159, 835 (1964).
96. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, Там же, 123, 685 (1958).
97. И. И. Болдырева, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, Там же, 131, 830 (1960).
98. Е. Н. Кропачева, Докт. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1973.
99. Е. Н. Кропачева, И. И. Ермакова, К. В. Nelson, А. И. Koltsov, B. A. Dolgoplosk, Abstracts Intern. Symp. Macromol. Chem., Prague, 1965, p. 367.
100. Б. С. Туров, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1966.
101. И. Г. Жучихина, Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, И. А. Зевакин, И. И. Ермакова, ДАН СССР, 200, 1352 (1971).
102. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, И. И. Ермакова, И. Г. Жучихина, И. Ю. Церетели, Там же, 187, 1312 (1969).
103. И. А. Копьева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, ОХН, 1970, 1414.
104. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, М. Ф. Колечкова, Е. Н. Кропачева, Высокомол. соед., 5, 357 (1963).
105. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, ДАН СССР, 149, 595 (1963).
106. Л. С. Бреслер, Канд. дисс., ИВС АН СССР, Л., 1965.
107. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. К. Выдрина, А. В. Алферов, ДАН СССР, 152, 1376 (1963).
108. M. Moriia, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 79, 5853 (1957).
109. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомол. соед., 2, 365 (1960).
110. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, ДАН СССР, 119, 982 (1958).
111. А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Высокомол. соед., 3, 1483 (1961).
112. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, Там же, 4, 361 (1962).
113. А. А. Korotkov, Angew. Chem., 70, 85 (1958).
114. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН СССР, 139, 839 (1961).
115. И. Я. Островская, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 181, 892 (1968).
116. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Там же, 202, 1071 (1972).
117. Е. Л. Воллерштейн, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1973.
118. T. Suminoe, K. Sasaki, N. Jamazaki, S. Kambara, Kobunshi Kagaku, 21, № 225, 9 (1964).
119. T. Suminoe, K. Sasaki, N. Jamazaki, S. Kambara, Makromol. Chem., 75, 225 (1964).
120. J. Furukawa, T. Saegusa, K. Irako, N. Hirooka, T. Narumiya, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 2074 (1962).
121. И. Н. Смирнова, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1971.
122. И. Н. Смирнова, В. А. Кроль, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 177, 647 (1967).
123. J. Furukawa, T. Saegusa, T. Narumiya, S. Kurahashi, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 2082 (1962).
124. Т. В. Соболева, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 228, 619 (1976).
125. В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 209, 369 (1973).
126. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, А. П. Никитина, Там же, 151, 1322 (1963).
127. Нго Зүй Кыоне, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1971.
128. I. Pasquon, L. Porri, A. Zambelli, F. Ciampelli, Chim. Ind., 43, 509 (1961).
129. H. C. Shieh, P. S. Li, Sci. Sinica, 12, 1074 (1963).
130. W. Marconi, A. Mazzei, Chim. Ind., 46, 245 (1964).
131. K. Jamamoto, Y. Omoto, T. Saegusa, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 362 (1965).
132. П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Згонник, О. П. Паренаго, Е. И. Тинякова, Б. С. Туров, ДАН СССР, 163, 1147 (1965).

133. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, С. И. Костина, Там же, 151, 1118 (1963).
134. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, С. И. Костина, Там же, 146, 1141 (1962).
135. Б. С. Туров, П. А. Виноградов, Б. А. Долгоплоск, С. И. Костина, Там же, 155, 873 (1964).
136. Е. А. Мушина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., Б-9, 784 (1967).
137. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Там же, 1, 1258 (1959).
138. M. Morton, E. E. Bostich, R. Livigni, Rubber Plast. Age, 42, 397 (1961).
139. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 38, 1891 (1960).
140. C. Lundborg, H. Sinn, Makromol. Chem., 41, 242 (1966).
141. W. Gerbert, J. Hinz, H. Sinn, Там же, 144, 97 (1971).
142. В. П. Шаталов, И. Ю. Кирчевская, А. Р. Самоцветов, Н. И. Прокурина, Н. И. Травникова, ДАН СССР, 220, 1347 (1975).
143. Д. К. Поляков, Н. И. Балашова, Г. Р. Полякова, Там же, 218, 152 (1974).
144. С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Там же, 219, 1119 (1974).
145. D. Seyferth, Th. E. Yula, J. Organomet. Chem., 66, 195 (1974).
146. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, Т. В. Соболева, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, ДАН СССР, 205, 387 (1972).
147. К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, Там же, 215, 1380 (1974).
148. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Н. Н. Стефановская, И. Ф. Гавриленко, В. Л. Соколова, Там же, 229, 119 (1976).
149. А. Х. Баедасарьян, С. И. Бейлин, Е. Л. Воллерштейн, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов, Высокомол. соед., Б-11, 243 (1969).
150. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловых, М. В. Десятих, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН СССР, 149, 1064 (1963).
151. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Там же, 159, 1066 (1964).
152. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 8, 681 (1966).
153. Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Там же, Б-11, 395 (1969).
154. S. Bywater, Adv. Polymer Sci., 4, 66 (1965).
155. M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata, J. Polymer Sci., B-9, 61 (1971).
156. S. Bywater, D. Worsfold, G. Hollyngsworth, Macromolecules, 5, 389 (1972).
157. Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 193, 1335 (1970).
158. И. А. Орешкин, Г. М. Черненко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 169, 1102 (1966).
159. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, Makromol. Chem., 56, 224 (1962).
160. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, Там же, 69, 163 (1963).
161. E. A. Zuech, W. B. Hughes, D. H. Kubicek, E. T. Kittleman, J. Am. Chem. Soc., 92, 528 (1970).
162. N. Calderon, E. A. O'fstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, Там же, 90, 4133 (1968).
163. N. Calderon, E. A. O'fstead, W. A. Judy, J. Polymer Sci., A-1, 5, 2209 (1967).
164. G. Natta, G. Dall'Asta, J. W. Bassi, G. Carella, Makromol. Chem., 91, 87 (1966).
165. I. Wang, H. R. Menapace, J. Org. Chem., 33, 3794 (1968).
166. P. R. Hein, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 163 (1973).
167. Y. Uchida, M. Hidai, C. Tatsumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1158 (1972).
168. R. L. Banks, G. C. Bailey, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Developm., 3, 170 (1964).
169. J. C. Mol, J. A. Moulijn, C. Boelhouwer, Chem. Commun., 1968, 633.
170. F. Haas, K. Nützel, G. Rampis, D. Theisen, Rubber Chem. Technol., 43, 1116 (1970).
171. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Д. Е. Стерензат, Ю. А. Патрушин, ДАН СССР, 195, 1388 (1970).
172. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, Д. Е. Стерензат, Ю. А. Патрушин, Там же, 206, 878 (1972).
173. Ю. В. Коршак, Л. М. Варданян, Б. А. Долгоплоск, Там же, 208, 1138 (1973).
174. Л. М. Варданян, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1973.
175. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Angew. Chem., 76, 765 (1964).
176. G. Dall'Asta, G. Motroni, Europ. Polym. J., 7, 707 (1971).
177. G. Dall'Asta, G. Motroni, L. Motta, J. Polymer Sci., A-1, 10, 1601 (1972).
178. C. P. C. Bradshaw, E. J. Nowpan, L. Turner, J. Catalysis, 7, 269 (1967).
179. K. W. Scott, N. Calderon, E. A. O'fstead, W. A. Judy, J. P. Ward, Adv. Chem. Ser., № 91, Amer. Chem. Soc., Washington, 1969, p. 399.
180. Б. А. Долгоплоск, Т. Г. Голенко, К. Л. Маковецкий, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, ДАН СССР, 216, 807 (1974).
181. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, И. А. Орешкин, Е. И. Тинякова, В. И. Свергун, Там же, 223, 1369 (1975).
182. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Там же, 202, 871 (1972).
183. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Высокомол. соед., А-13, 1287 (1971).

184. Т. Г. Голенко, Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, И. Я. Островская, ДАН СССР, 220, 863 (1975).
185. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1966.
186. E. O. Fisher, Pure Appl. Chem., 30, 373 (1972).
187. D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, Chem. Rev., 72, 545 (1972).
188. И. А. Орешкин, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, К. Л. Маковецкий, ДАН СССР, 228, 1351 (1976).
189. M. H. Chisholm, H. C. Clark, Chem. Commun., 1970, 763.
190. М. К. Яковлева, А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Высокомол. соед., Б-19, 98 (1977).
191. M. Kharash, J. Am. Chem. Soc., 52, 2919 (1930).
192. M. Kharash, E. Fields, Там же, 63, 2316 (1941).
193. E. A. Ofstead, N. Calderon, Makromol. Chem., 154, 21 (1972).
194. К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, ДАН СССР, 231, 143 (1976).
195. М. А. Тленкопачев, И. А. Копьева, Н. А. Бычкова, Ю. В. Коршак, Г. И. Тимофеева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Там же, 227, 889 (1976).
196. H. Jacobson, W. H. Stoeckmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600 (1950).
197. Л. М. Варданян, Ю. В. Коршак, М. А. Маркевич, Н. А. Нечитайло, М. П. Тетерина, Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., Б-16, 24 (1974).
198. В. М. Кутейников, Ю. В. Коршак, Б. А. Долгоплоск, Там же, Б-18, 363 (1976).
199. Ю. В. Коршак, Г. Н. Бондаренко, В. М. Кутейников, Б. А. Долгоплоск, ДАН СССР, 227, 1383 (1976).
200. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, Т. Г. Голенко, И. А. Орешкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1084.
201. J. McGinnis, Th. J. Katz, S. Hurwitz, J. Am. Chem. Soc., 98, 605 (1976).
202. W. J. Kelly, N. Calderon, J. Macromol. Sci. Chem., A-9, 911 (1975).
203. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, ДАН СССР, 232, 1075 (1977).
204. C. P. Casey, T. L. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc., 96, 7808 (1974).
205. C. P. Casey, H. E. Tuinstra, M. C. Saeman, Там же, 98, 608 (1976).
206. Т. К. Выдрина, Б. А. Долгоплоск, О. Н. Нефедов, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 244.
207. E. O. Fisher, W. Held, J. Organomet. Chem., 112, C59 (1976).

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