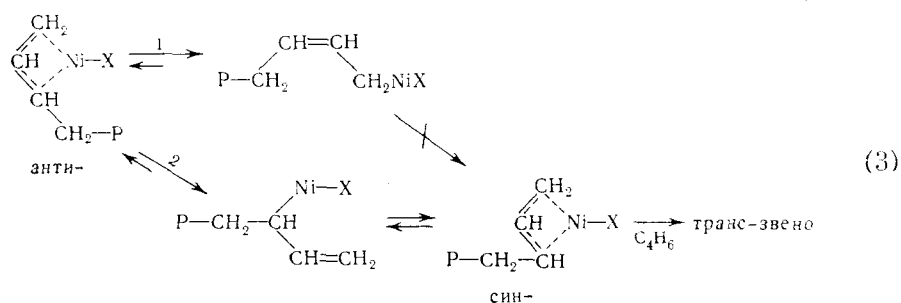




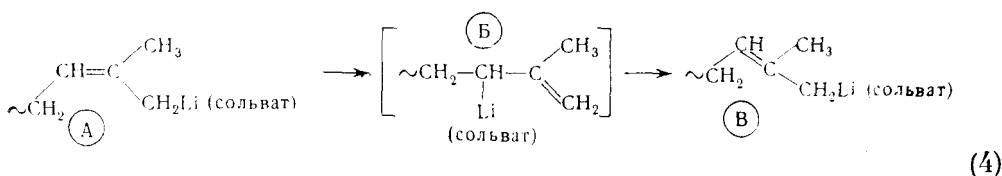


приводит к анти-π-кrotильному комплексу, который далее изомеризуется в более стабильный син-комплекс. Естественно ожидать, что с увеличением продолжительности «жизни» неактивного в полимеризации димера, увеличивается доля транс-звеньев в цепи. Анти-син-изомеризация, по-видимому, может протекать только через π-σ-переходы в направлении 2, а не 1 (уравнение (3)):



Приведенные схемы предусматривают, что диеп всегда выступает как бидентатный лиганд, координирующийся с мономерными металлоорганическими соединениями лития и переходного металла обоими двойными связями.

Анти-син- (цис-транс)-изомеризация может протекать и в мономерных активных центрах, если скорость роста цепи сопоставима со скоростью изомеризации. В случае литийорганических соединений это реализуется в присутствии сольватирующих добавок, повышающих полярность связи C—Li и степень делокализации заряда в аллильном активном центре. При полимеризации изопрена в этом случае даже небольшому увеличению содержания 3,4-звеньев соответствует полный переход цис-звеньев в транс-звенья<sup>(14)</sup>.



В данном случае наблюдается определенная генетическая связь между образованием 3,4-звеньев (Б) и 1,4-транс-звеньев (В). Следует отметить, что падение содержания транс-звеньев при малой концентрации P—Li в углеводородных средах сопровождается также уменьшением количества 1,2-бутадиеновых и 3,4-изопреновых звеньев<sup>(4)</sup> в соответствии с приведенной схемой (4).

Равновесное содержание транс-звеньев во многих рассматриваемых системах может приближаться к 100%. При гидрогенолизе (π-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NiCl)<sub>2</sub> при 20° образуется до 95% транс-бутадиена<sup>(15)</sup>, а при анти-син-изомеризации π-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NiXL<sub>4</sub> при 70° содержание син-формы также достигало 95%<sup>(13)</sup>. Поэтому рассматриваемый механизм не исключает образования весьма стереорегулярных транс-полимеров.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. L. Hsieh, J. Polym. Sci., v. A3, 153 (1965). <sup>2</sup> D. I. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., v. 42, 2884 (1964). <sup>3</sup> H. L. Hsieh, Rubber Plast. Age, v. 46, 394 (1965). <sup>4</sup> W. Gerbert, J. Hins, H. Sinn, Macromol. Chem., v. 144, 97 (1971). <sup>5</sup> S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollyngworth, Macromolecules, v. 5, 389 (1972). <sup>6</sup> А. М. Лазуткин, В. А. Вашкевич и др., ДАН, т. 175, 859 (1967). <sup>7</sup> В. Д. Бабицкий, Б. А. Долгопоск и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1507. <sup>8</sup> В. А. Яковлев, Б. А. Долгопоск и др., Высокомолек. соед., т. А11, 1645 (1969). <sup>9</sup> P. Bourdauducq, F. Dawans, J. Polym. Sci., v. A1, 10, 2527 (1972). <sup>10</sup> Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий и др., Полимеризация диенов под влиянием  $\pi$ -аллильных комплексов, «Наука», 1968. <sup>11</sup> Б. А. Долгопоск, К. Л. Маковецкий и др., ДАН, т. 205, 387 (1972). <sup>12</sup> К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, ДАН, т. 215, 1380 (1974). <sup>13</sup> Ch. Tolman, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 6777 (1970). <sup>14</sup> A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, J. Polym. Sci., v. 38, 205 (1959). <sup>15</sup> В. М. Фролов, А. В. Волков и др., ДАН, т. 177, 1359 (1967).