

УДК 541.64

КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА(III) И ГАЛЛИЯ(III) С ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ В СИНТЕЗЕ РЕАКЦИОННО-СПОСОБНОГО ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

С. В. КОСТЮК^{1), 2)}

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

В обзоре представлены последние достижения в области катионной полимеризации изобутилена, катализируемой комплексами традиционных кислот Льюиса с простыми эфирами. Приведены экспериментальные и теоретические доказательства влияния пространственной структуры и основности эфира, используемого для приготовления комплекса, на его активность, а также региоселективность реакции отщепления протона в β -положении по отношению к макрокатиону. Наибольшую активность и региоселективность в полимеризации изобутилена показали комплексы галогенидов металлов с линейным (Bu_2O) и слаборазветвленным (Pr_2O) эфирами умеренной основности ($\text{p}K_a$ от $-4,3$ до $-5,4$), в результате которой образуется реакционно-способный полиизобутилен (HR PIB) – основной интермедиат при производстве добавок в моторные масла и топливо. Особое внимание уделено адаптации каталитических систем к промышленным условиям (использование неполярных растворителей, высоких температур синтеза, высоких концентраций мономера).

Ключевые слова: катионная полимеризация; изобутилен; кислоты Льюиса; простые эфиры; реакционно-способный полиизобутилен.

Благодарность. Автор выражает благодарность И. В. Василенко, А. Н. Фролову, Д. И. Шиману за проведение экспериментальных исследований, П. А. Никишеву за выполнение теоретических расчетов и фирме BASF SE (Германия) за финансовую поддержку.

COMPLEXES OF ALUMINUM, IRON(III), AND GALLIUM(III) CHLORIDES WITH ETHERS IN SYNTHESIS OF HIGHLY REACTIVE POLYISOBUTYLENE

S. V. KOSTJUK^{a, b}

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

In this review, the latest achievements in the field of cationic polymerization of isobutylene catalyzed by the complexes of conventional Lewis acids with ethers are presented. The experimental and computational data on the influence

Образец цитирования:

Костюк СВ. Комплексы хлоридов алюминия, железа(III) и галлия(III) с простыми эфирами в синтезе реакционно-способного полиизобутилена. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;2:50–62.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-50-62>

For citation:

Kostjuk SV. Complexes of aluminum, iron(III), and gallium(III) chlorides with ethers in synthesis of highly reactive polyisobutylene. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;2:50–62. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-2-50-62>

Автор:

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета¹⁾, заведующий лабораторией катализа полимеризационных процессов²⁾.

Author:

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of high molecular weight compounds, faculty of chemistry^a, and head of the laboratory of catalysis of polymerization processes^b.
kostjuks@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

of steric structure and basicity of ether used for the preparation of the Lewis acid-ether complex on the catalyst activity and regioselectivity of β -H abstraction are discussed here. Complexes of metal halides with linear (Bu_2O) and moderately branched (Pr_2O) ethers of moderate basicity (pK_a from -4.3 to -5.4) displayed the highest activity and regioselectivity in the cationic polymerization of isobutylene affording highly reactive polyisobutylene (HR PIB) – the key intermediate in the preparation of motor oil and fuel additives. The review is also focusing on the adaptation of the developed catalytic system to the industry, which consists in using non-polar hydrocarbon solvents, high temperatures and monomer concentrations.

Keywords: cationic polymerization; isobutylene; Lewis acids; ethers; highly reactive polyisobutylene.

Acknowledgements. The author is grateful to I. V. Vasilenko, A. N. Frolov and D. I. Shiman for performing the polymerization experiments and to P. A. Nikishev for DFT calculations as well as to BASF SE (Germany) for the financial support.

Введение

Низкомолекулярные ($M_n = 500\text{--}5000$ г/моль) моно- и дифункциональные полиизобутилены с концевыми олефиновыми группами являются важными интермедиатами для синтеза полимеров с концевыми первичными гидроксильными [1–8], альдегидными [9], карбоксильными [4; 10–12], бромидными [3], хлоридными [4], аминными [3; 13–15], гидросилильными [16], алкоксисилильными [6], фенильными [17; 18], а также эпоксидными [19], метакрилатными [3; 20] и многими другими [21–24] группами.

Следует подчеркнуть, что в зависимости от типа концевой олефиновой группы существует два вида низкомолекулярных полиизобутиленов: реакционно-способный полиизобутилен (HR PIB) содержит преимущественно *экзо*-олефиновые группы ($>70\%$) и небольшое количество *эндо*-олефиновых; традиционный полиизобутилен – три- и тетразамещенные двойные связи (рис. 1). Последний образуется в результате протекания ряда побочных процессов с участием карбокатиона, таких как гидридный, метидный сдвиги, а также изомеризации с последующим разрывом углерод-углеродной связи [25–30]. Поскольку *экзо*-олефиновые группы характеризуются значительно более высокой реакционной способностью по сравнению с три- и тетразамещенными, именно полимеры с такой концевой группой используются для получения указанных выше функционализированных полиизобутиленов.

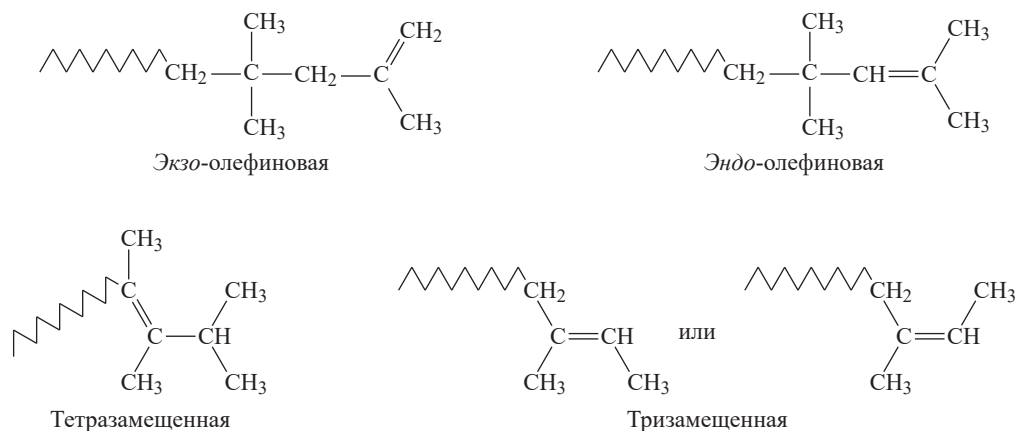


Рис. 1. Возможные олефиновые группы реакционно-способного и традиционного полиизобутилена

Fig. 1. Possible olefinic end groups of highly reactive and traditional polyisobutylene

Низкомолекулярный полиизобутилен с концевыми *экзо*-олефиновыми группами выпускается в объеме порядка 750 тыс. т в год и является ключевым интермедиатом для получения аддукта полиизобутилена с малеиновым ангидридом (полиизобутиленантарного ангидрида, PIBSA (рис. 2)) и затем его блок-сополимера с олигоамином (см. PIBSI на рис. 2) [31; 32]. Последний используется в качестве добавок (беззольных присадок) в моторные масла и топливо. HR PIB реагирует с малеиновым ангидридом в одну стадию, тогда как традиционный полиизобутилен требует дополнительной стадии хлорирования – дегидрохлорирования полимера, что приводит к образованию больших объемов кислотных сточных вод [31; 33; 34].

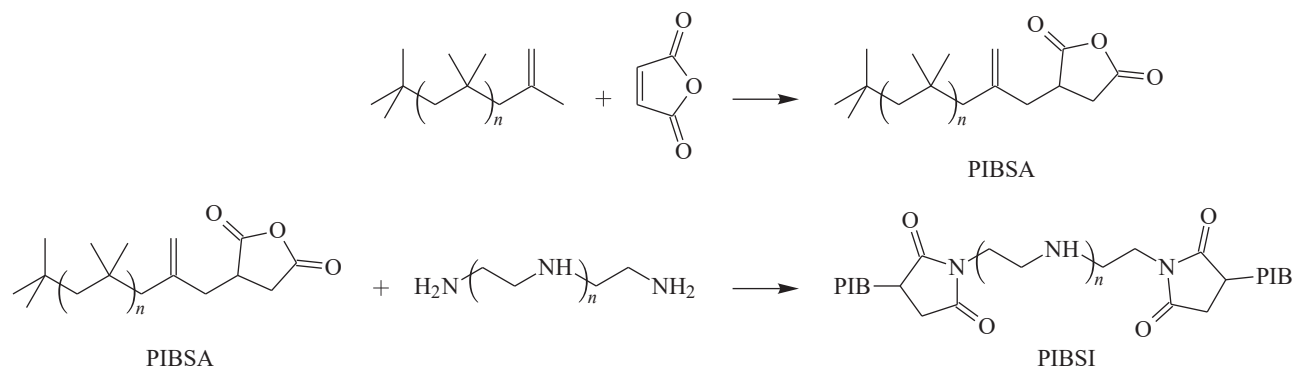


Рис. 2. Синтез присадок в моторные масла и топливо на основе HR PIB

Fig. 2. Synthesis of oil and fuel additives based on HR PIB

Таким образом, использование HR PIB для получения указанных выше добавок более предпочтительно. В настоящее время единственным методом получения реакционно-способного полиизобутилена в промышленности является катионная полимеризация изобутилена (ИБ) в углеводородах в присутствии комплексов BF_3 со спиртами при -20°C [34–38]. Основным недостатком данного метода считается необходимость использования газообразного и токсичного BF_3 , вызывающего коррозию оборудования, а также требующего специальных условий хранения. Кроме того, содержание концевых экзо-олефиновых групп в полученных HR PIB не превышает 80 % [31; 33]. Учитывая ежегодно возрастающие объемы производства HR PIB и ужесточение требований к качеству полимера (особенно к содержанию концевых экзо-олефиновых групп), поиск новых, более эффективных, селективных и удобных в обращении катализаторов полимеризации изобутилена является важным направлением современной химии полимеров. В настоящее время наиболее интенсивно развиваются три направления: использование методов контролируемой катионной полимеризации; применение комплексов металлов, ассоциированных со слабонуклеофильными противоионами; использование комплексов кислот Льюиса с эфирами [33; 39]. Методы контролируемой катионной полимеризации эффективно применяются для синтеза ди- и трифункциональных полиизобутиленов с ~100-процентным содержанием концевых экзо-олефиновых групп и достаточно подробно описаны в недавнем обзоре [33]. Другой метод синтеза HR PIB связан с использованием комплексов металлов, ассоциированных со слабонуклеофильными противоионами, по общей формуле: $[\text{M}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_6][\text{A}]_2$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$, $\text{A} = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(m-\text{CF}_3)_2)_4]^-$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (рис. 3) [39].

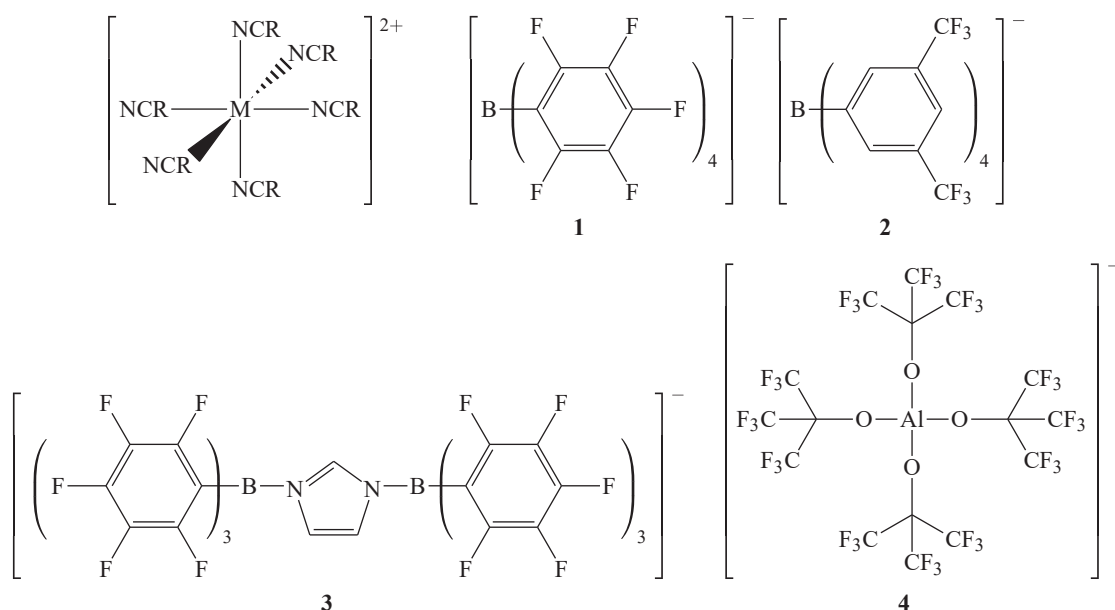


Рис. 3. Каталитические системы, представляющие собой комплексы металлов с нитрильными лигандами, ассоциированные со слабонуклеофильными противоионами

Fig. 3. Catalytic systems based on metal complexes with nitrile ligands associated with weakly coordinated counteranions

Среди них комплексы меди и молибдена с ацетонитрильными или бензонитрильными лигандами, ассоциированные со слабонуклеофильными противоионами (см. рис. 3, 1–3), проявляют наиболее высокую активность в полимеризации изобутилена (~100 % конверсии за 15 мин), а также эффективны в неполярных растворителях (толуол, смесь CH_2Cl_2 /н-гексан в соотношении 20 : 80 по объему). На таких катализаторах были синтезированы полиизобутилены с M_n , равной 1500–5000 г/моль, и высоким содержанием *экзо*-олефиновых концевых групп (85–95 %) [41–44]. Несомненными преимуществами данного метода синтеза HR PIB являются использование каталитических количеств комплексов металлов (10^{-4} – 10^{-5} моль/л) и проведение процесса при высоких температурах (10–40 °C). К недостаткам этого метода следует отнести высокую стоимость комплексов, их значительную чувствительность к примесям протонодонорных соединений, а также неактивность в углеводородах.

Последнее направление, а именно использование комплексов кислот Льюиса с простыми эфирами для синтеза HR PIB, создано и развито автором данной работы, а также подробно представлено в настоящем обзоре. Особое внимание планируется уделить комплексам на основе трихлорида алюминия, так как данная кислота Льюиса широко применяется в промышленности.

Комплексы трихлорида алюминия с простыми эфирами в синтезе реакционно-способного полиизобутилена

Впервые реакционно-способный полиизобутилен был получен на каталитической системе $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в смеси растворителей CH_2Cl_2 /н-гексан (80 : 20 по объему) [44]. Полимеризация изобутилена в присутствии указанной системы протекает с высокой скоростью (до 80 % за 3 мин), а полученные полиизобутилены характеризуются низкими молекулярными массами ($M_n = 1000$ –3000 г/моль) и достаточно узким молекулярно-массовым распределением (табл. 1). Следует отметить, что молекулярная масса синтезированных полиизобутиленов регулируется температурой и концентрацией инициатора (CumOH). Важно подчеркнуть, что содержание концевых *экзо*-олефиновых групп не зависит от условий полимеризации и практически во всех случаях превышает 90 %.

Таблица 1

Катионная полимеризация изобутилена на иницирующей системе $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$

Table 1

Cationic polymerization isobutylene in the presence of $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ initiating system

CumOH , ммоль/л	T , °C	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Экзо-олефин, %	F_n^* , %
3	–60	47	3510	1,93	95	37
18	–60	85	2330	1,81	86	91
18	–40	62	1560	1,46	91	75
36**	–40	73	1200	1,20	90	91
18	–20	49	1150	1,16	91	65
—***	–20	46	1750	2,25	92	—

Примечание. Условия полимеризации: $[\text{IB}] = 0,91$ моль/л; $[\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2] = 22$ ммоль/л; растворитель CH_2Cl_2 /н-гексан (80 : 20 по объему); время полимеризации 3 мин; * – содержание головных кумильных групп; ** – $[\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2] = 44$ ммоль/л; *** – время реакции 7 мин.

Преимуществом иницирующей системы $\text{CumOH}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ является возможность синтеза полиизобутиленов с заданными функциональными группами на обоих концах цепи: кумильной ($F_n = 65$ –90 %) и *экзо*-олефиновой (85–95 %) соответственно (см. табл. 1). При температурах выше –20 °C CumOH частично разлагается в присутствии кислоты Льюиса с образованием α -метилстирола [45], поэтому в качестве инициатора полимеризации в этом случае можно использовать микропримеси воды (см. табл. 1). Позднее китайскими учеными также было показано, что иницирующие системы $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ эффективны в синтезе реакционно-способного полиизобутилена в CH_2Cl_2 при температурах от –20 до +20 °C [46]. Установлено [46], что увеличение температуры полимеризации от –20 до +20 °C приводит к уменьшению молекулярной массы синтезированных полиизобутиленов от 3800 до 1500 г/моль соответственно. Изменение температуры полимеризации практически не оказывает влияния на функциональность (88 % *экзо*-олефиновых групп при –20 °C и 84 % *экзо*-олефиновых групп при +10 °C), полидисперсность ($M_w/M_n = 1,8$ –2,2) и выход полиизобутиленов (45 %

за 20 мин). Важно отметить, что другие инициаторы, аддукт стирола и хлороводорода, St-HCl [44], 2-хлор-2,4,4-триметилпентан (TMPCl) и t -BuOH [48], оказались неэффективны в полимеризации изобутилена, что, по-видимому, обусловлено оксофильной природой $AlCl_3$ [48].

Влияние соотношения $AlCl_3 : OBu_2$. Как видно из табл. 2 и рис. 4, соотношение $AlCl_3 : Bu_2O$ оказывает определяющее влияние на функциональность полиизобутиленов, полученных на иницирующей системе $H_2O/AlCl_3 \times nBu_2O$.

Таблица 2

Влияние молярного соотношения $AlCl_3 : Bu_2O$ на катионную полимеризацию изобутилена в системе $H_2O/AlCl_3 \times nBu_2O$

Table 2

Influence of $AlCl_3 : Bu_2O$ molar ratio on cationic polymerization in $H_2O/AlCl_3 \times nBu_2O$ system

Соинициатор	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, мол. %*		
				экзо	эндо + три	тетра
$AlCl_3$	100	6160	4,9	—	71	29
$AlCl_3 \times 0,8Bu_2O$	100	2930	2,9	16	55	29
$AlCl_3 \times 1,0Bu_2O$	87	2180	2,1	94	6	0
$AlCl_3 \times 1,2Bu_2O$	36	2590	3,3	89	11	0

Примечание. Условия полимеризации: $[AlCl_3] = [AlCl_3 \times nBu_2O] = 22$ ммоль/л; $[IB] = 0,9$ моль/л; растворитель CH_2Cl_2 ; температура -20 °C; время реакции 10 мин; * — сокращение «экзо» соответствует экзо-олефиновой, «эндо» — эндо-олефиновой, «три» — тризамещенной и «тетра» — тетразамещенной олефиновой концевой группе.

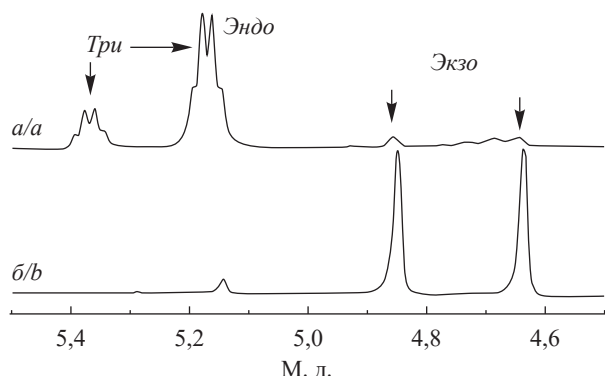


Рис. 4. Олефиновая часть ЯМР 1H -спектров (4,4–5,4 м. д.) полиизобутиленов, полученных при полимеризации изобутилена на системе $H_2O/AlCl_3 \times nBu_2O$ при различных соотношениях $AlCl_3 : Bu_2O$: $AlCl_3 : Bu_2O = 1 : 0,8$ (а); $AlCl_3 : Bu_2O = 1 : 1$ (б)

Fig. 4. Olefinic part of 1H NMR spectra (4.4–5.4 ppm) of polyisobutylenes obtained at isobutylene polymerization in $H_2O/AlCl_3 \times nBu_2O$ system at different $AlCl_3 : Bu_2O$ ratios: $AlCl_3 : Bu_2O = 1 : 0.8$ (a); $AlCl_3 : Bu_2O = 1 : 1$ (b)

В условиях небольшого избытка кислоты Льюиса по отношению к эфиру ($AlCl_3 : Bu_2O = 1 : 0,8$) образуется полимер с невысоким содержанием экзо-олефиновых концевых групп (см. табл. 2) [49]. Основными концевыми группами в этом случае являются три- и тетразамещенные олефиновые группы (см. рис. 4 и структуры на рис. 1), которые образуются в результате реакции изомеризации растущего макрокатиона и (или) расщепления (деструкции) цепи [28–30]. Исключительно три- и тетразамещенные олефиновые концевые группы формируются при полимеризации IB с использованием суспензии $AlCl_3$ в CH_2Cl_2 (см. табл. 2).

Применение эквимольного комплекса или избытка эфира по отношению к кислоте Льюиса позволяет синтезировать HR PIB с высоким содержанием экзо-олефиновых концевых групп (>90 %), а также с требуемой невысокой молекулярной массой ($M_n \sim 2000$ –2500 г/моль) и относительно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 2$ –3) (см. табл. 2) [49]. С увеличением содержания эфира в системе конверсия мономера

существенно снижается из-за смещения равновесия свободная кислота Льюиса — комплекс в сторону образования последнего. Очевидно, что для получения HR PIB с высокими выходом и содержанием экзо-олефиновых концевых групп необходимо использовать эквимольные комплексы трихлорида алюминия с простыми эфирами.

Комплексы $AlCl_3$ с нормальными эфирами. Основность эфира, взятого для приготовления каталитического комплекса с кислотой Льюиса, оказывает определяющее влияние на синтез реакционно-способного полиизобутилена [44; 46; 49–51]. Полимеры с высоким содержанием экзо-олефиновых концевых групп (>88 %) образуются в присутствии эфиров со значениями pK_a между $-3,59$ и $-5,4$ (табл. 3), тогда

как комплекс AlCl_3 с таким слабым основанием, как анизол ($\text{pK}_a = -6,54$), приводит к полимерам с три- и тетразамещенными олефиновыми концевыми группами [49].

Таблица 3

Полимеризация изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$
(эфир: Et_2O , Bu_2O , Am_2O , Hex_2O , MeOPh)

Table 3

Polymerization of isobutylene in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{ether}$ initiating system
(ether: Et_2O , Bu_2O , Am_2O , Hex_2O , MeOPh)

Эфир (pK_a)	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, мол. %*			
				экзо	эндо + три	тетра	дим.
Et_2O ($-3,59$)	62	1940	1,8	90	5	0	5
Bu_2O ($-5,4$)	87	2180	2,1	91	4	0	5
Am_2O ($<-5,4$)	67	3310	2,5	88	4	1	7
Hex_2O ($<-5,4$)	50	2380	2,3	89	7	0	4
MeOPh ($-6,54$)	100	2020	3,9	0	65	35	0
—	100	6160	4,9	0	71	29	0

Примечание. Условия полимеризации: $[\text{AlCl}_3] = [\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}] = 22$ ммоль/л; $[\text{H}_2\text{O}] \sim 0,7$ ммоль/л; $[\text{IB}] = 0,9$ моль/л; растворитель CH_2Cl_2 ; температура -20°C ; время реакции 10 мин; * – сокращение «экзо» соответствует экзо-олефиновой, «эндо» – эндо-олефиновой, «три» – тризамещенной и «тетра» – тетразамещенной олефиновой концевой группе, «дим.» – димерный полиизобутилен с внутренней экзо-олефиновой группой.

Следует отметить, что состав концевых групп в полиизобутиленах, полученных с использованием $\text{AlCl}_3 \times \text{MeOPh}$ как соинициатора, практически совпадает с содержанием концевых групп для традиционного полиизобутилена, синтезированного в присутствии AlCl_3 (см. табл. 3). Эфиры умеренной основности обеспечивают быстрое и эффективное отщепление протона из β -положения по отношению к растущему макрокатиону. Это приводит к уменьшению времени жизни макрокатиона и, следовательно, вероятности участия его в побочных реакциях (изомеризации и (или) расщепления цепи), ответственных за образование три- и тетразамещенных концевых олефиновых групп. Слабые основания либо неэффективны, либо малоэффективны в реакции элиминирования протона, поэтому побочные реакции с участием макрокатиона являются преобладающими [30].

Из данных табл. 3 также видно, что молекулярная масса увеличивается, а молекулярно-массовое распределение расширяется с уменьшением основности (значения pK_a) эфира, взятого для приготовления комплекса. С одной стороны, сильные основания отщепляют β -протон с более высокой скоростью, что приводит к формированию коротких цепей. С другой стороны, сильные основания образуют более прочный комплекс с AlCl_3 , результатом чего является снижение скорости полимеризации и, соответственно, конверсии мономера (см. табл. 3) [49]. Низкая скорость полимеризации в присутствии комплексов трихлорида алюминия с эфирами, имеющими длинный алкильный радикал (Am_2O , Hex_2O), обусловлена снижением их растворимости в реакционной среде [52]. Эти результаты свидетельствуют о том, что основность эфира в комплексе $\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$, как и соотношение $\text{AlCl}_3 : \text{эфир}$ (см. табл. 2), является определяющим фактором в достижении высокой региоселективности реакции полимеризации изобутилена. К подобному выводу также пришли исследователи из Китая и США при исследовании катионной полимеризации изобутилена в системах $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3 \times \text{эфир}$ (эфир: Et_2O , Bu_2O , ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$) [50] и $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$ (эфир: Bu_2O , ${}^i\text{Bu}_2\text{O}$, ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$) [47].

Комплексы AlCl_3 с разветвленными и циклическими эфирами. Использование в полимеризации IB комплексов AlCl_3 с разветвленным эфиром ($\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$) вместо комплексов с эфирами нормального строения (например, $\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$) позволяет, с одной стороны, увеличить скорость процесса, а с другой – приводит к полимерам с более высоким содержанием экзо-олефиновых групп, меньшей молекулярной массой и полидисперсностью (см. табл. 3 и 4). Это, по-видимому, связано с тем, что ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$ хотя и является более сильным основанием, чем Bu_2O , но образует менее прочный комплекс с AlCl_3 из-за стерических препятствий [49].

Комплекс AlCl_3 с еще более стерически затрудненным, чем ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$, *трет*-бутилметилэфиром (${}^t\text{BuOMe}$) вызывает мгновенную полимеризацию IB, однако полученный полимер характеризуется невысоким содержанием экзо-олефиновых концевых групп. В этом случае образуется очень слабый комплекс,

т. е. в системе присутствует достаточное количество свободной кислоты Льюиса, которая инициирует синтез традиционного полиизобутилена с три- и тетразамещенными концевыми группами. К тому же в силу стерических препятствий ${}^t\text{BuOMe}$ не способен эффективно отщеплять β -протон, что также способствует протеканию побочных реакций с участием карбокатиона (изомеризации, расщепления цепи) [30].

Таблица 4

Полимеризация изобутилена на инициирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$ (эфир = ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$, ${}^t\text{BuOMe}$, THF)

Table 4

Polymerization of isobutylene in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{ether}$ initiating system (ether = ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$, ${}^t\text{BuOMe}$, THF)

Эфир (pK_a)	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, мол. %*		
				экзо	эндо + три	тетра
${}^i\text{Pr}_2\text{O}$ (–4,30)	99	1980	1,7	97	3	0
${}^t\text{BuOMe}$ (–2,89)	100	14 320	1,9	5	61	34
THF** (–2,08)	10	1130	–	89	11	–
	38	13 170	2,1	47	24	29

Примечание. Условия полимеризации: $[\text{AlCl}_3] = [\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}] = 22$ ммоль/л; $[\text{H}_2\text{O}] \sim 0,7$ ммоль/л; $[\text{IB}] = 0,9$ моль/л; растворитель CH_2Cl_2 ; температура -20°C ; время реакции 10 мин; * – сокращение «экзо» соответствует экзо-олефиновой, «эндо» – эндо-олефиновой, «три» – тризамещенной и «тетра» – тетразамещенной олефиновой концевой группе; ** – $\text{AlCl}_3 \times 0,8\text{THF}$ был использован вместо $\text{AlCl}_3 \times \text{THF}$.

В отличие от разветвленных эфиров циклический эфир – тетрагидрофуран (THF) – из-за высокой основности и доступности атома кислорода для координации образует достаточно прочные комплексы с AlCl_3 . Поэтому такие комплексы характеризуются низкой активностью в полимеризации изобутилена, хотя и способствуют получению полимеров с высоким содержанием концевых экзо-олефиновых групп (см. табл. 4) [49]. Полученные результаты хорошо согласуются с приведенными выше для нормальных эфиров (см. табл. 3): чем выше основность эфира, тем меньше скорость полимеризации и молекулярная масса синтезируемых полимеров. Следует отметить, что комплексы трихлорида алюминия с тетрагидрофураном, подобно комплексам с ${}^t\text{BuOMe}$, неустойчивы и при хранении разлагаются с образованием алкоксидов алюминия. Это согласуется с литературными данными по расщеплению тетрагидрофурана под действием триалкилов алюминия при повышенных температурах [53].

Следует подчеркнуть, что как основность эфира, так и его строение оказывают ключевое влияние на механизм полимеризации. При оценке основности эфиров значения pK_a дают хорошую корреляцию с экспериментальными данными и позволяют обоснованно подойти к выбору эфира, обеспечивающего наибольшую региоселективность отщепления β -протонов. Однако, основываясь на значениях pK_a , учесть влияние стерической структуры эфира на прочность его комплекса с AlCl_3 , а также на поведение комплекса в полимеризации IB сложнее. В работе [49] было показано, что спектроскопия ЯМР ${}^1\text{H}$ является эффективным методом оценки стабильности образующихся комплексов. В результате анализа спектров AlCl_3 с различными эфирами (Et_2O , Bu_2O , Hex_2O и PhOMe) было установлено, что разность в химических сдвигах протонов $\text{OCH}_2\text{—CH}_2$ ($\text{OCH}_2\text{—CH}_3$) группы в свободном и закомплексованном эфире может быть использована как мера стабильности образующихся комплексов. Был получен следующий ряд по увеличению стабильности комплексов: $\text{AlCl}_3 \times \text{ONeX}_2$ (–0,13 м. д.) < $\text{AlCl}_3 \times \text{OEt}_2$ (–0,23 м. д.) < $\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ (–0,37 м. д.), который полностью совпадает с их активностью в полимеризации IB (см. табл. 3). На спектре ЯМР ${}^1\text{H}$ $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ обнаружено два типа комплексов со сдвигом протонов группы OCH в слабое поле на 0,17 и 0,96 м. д. соответственно (рис. 5).

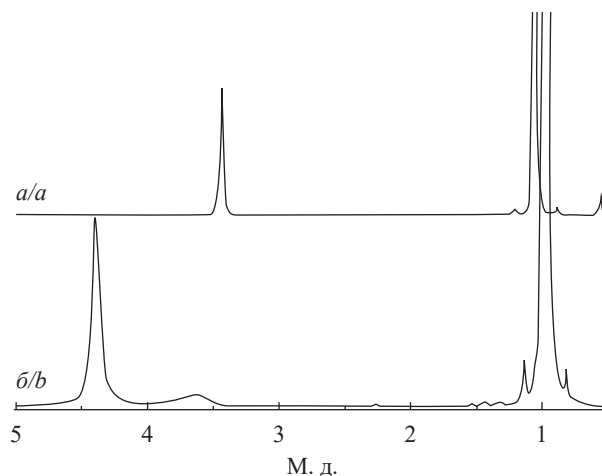


Рис. 5. Спектры ЯМР ${}^1\text{H}$ ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$ (а) и $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ (б) (0,5 моль/л) в C_6D_6 при 20°C

Fig. 5. ${}^1\text{H}$ NMR spectra ${}^i\text{Pr}_2\text{O}$ (a) and $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ (b) (0.5 mol/L) in C_6D_6 at 20°C

Все сигналы диизопропилового эфира в $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ уширены, что свидетельствует о быстром обмене между свободным и закомплексованным эфиром. Именно наличие двух типов комплексов в случае $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ обеспечивает его более высокую активность и региоселективность в полимеризации изобутилена. Действительно, присутствие достаточно слабого комплекса (~12 %) позволяет существенно увеличить скорость реакции, сохраняя при этом высокое содержание экзо-олефиновых концевых групп ввиду высокой основности диизопропилового эфира [47].

Квантово-химические расчеты зарядов на атомах водорода в β -положении по отношению к катиону в макрокатионе полиизобутилена выполнялись в рамках теории функционала плотности DFT с использованием функционала B3LYP. Результаты вычислений были использованы для объяснения высокой региоселективности процесса полимеризации изобутилена в присутствии $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Bu}_2$, приводящей к образованию экзо-олефиновых концевых групп [54]. Как видно из рис. 6, протоны метильных групп характеризуются более высокими положительными зарядами по сравнению с протонами метиленовой группы растущего макрокатиона. Поэтому именно протоны метильных групп преимущественно отщепляются под действием основания (эфира), что способствует образованию экзо-олефиновых концевых групп.

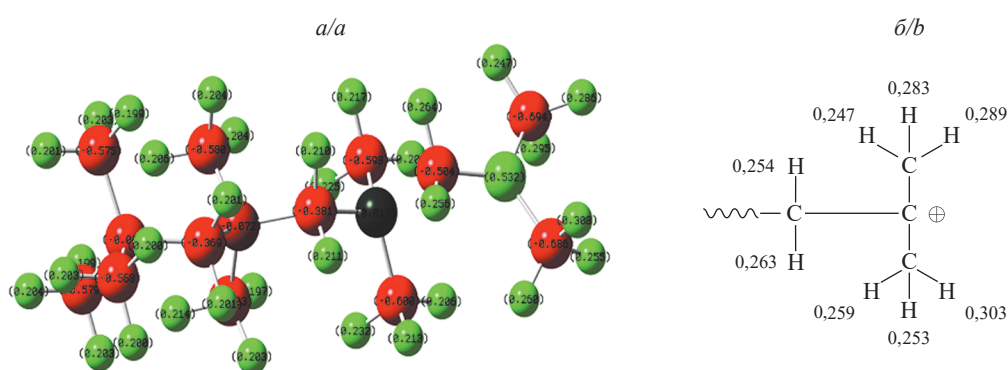


Рис. 6. 3D-модель $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)_n\text{CH}_2\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$ ($n = 2$) (а) и структурная формула головы цепи тетрамерного полиизобутиленового катиона с распределением зарядов (б)

Fig. 6. 3D-model $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)_n\text{CH}_2\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$ ($n = 2$) (a) and structural formula head chain group tetrameric polyisobutylene cation with charge distribution (b)

Механизм полимеризации. На основании полученных данных был предложен следующий механизм полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$ (рис. 7) [44; 49; 55; 57].

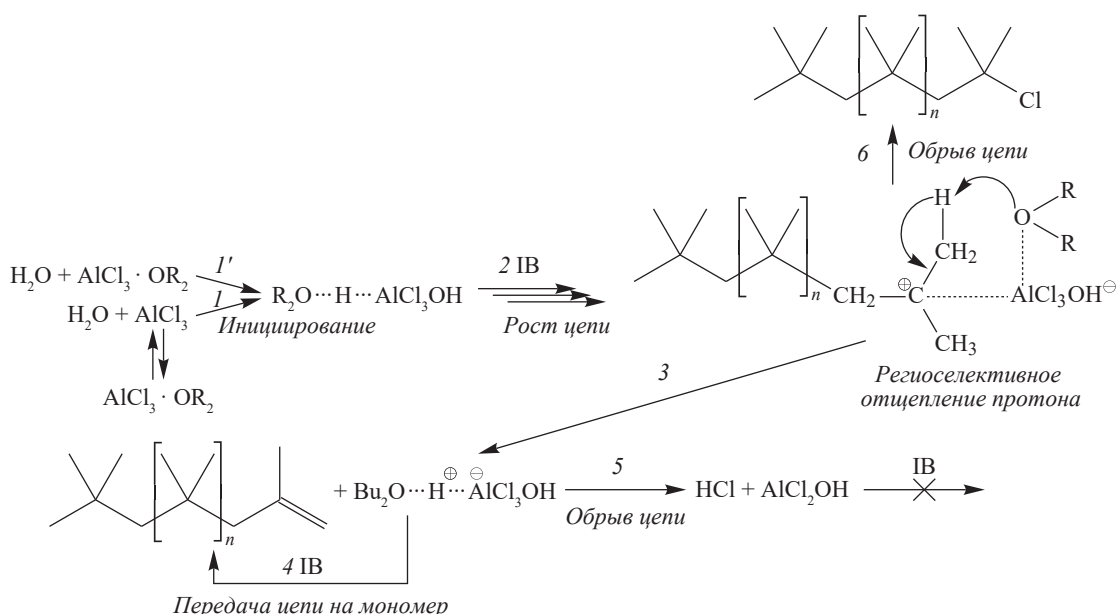


Рис. 7. Механизм полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2$

Fig. 7. Mechanism of isobutylene polymerization in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2$ initiating system

Инициирование полимеризации может идти по двум направлениям. Согласно первому направлению в инициировании полимеризации участвует свободная кислота Льюиса, образовавшаяся при диссоциации комплекса $\text{AlCl}_3 \times \text{эфир}$ (диссоциативный механизм, см. рис. 7, 1).

Второе направление предполагает прямое взаимодействие комплекса с водой с образованием ионной пары $\text{H}^+\text{AlCl}_3\text{OH}^-$ и одновременным высвобождением эфира (ассоциативный механизм, см. рис. 7, 1'). Рост цепи осуществляется вплоть до региоселективного отщепления протона из β -положения по отношению к растущему макрокатиону под действием свободного эфира (см. рис. 7, 2), что приводит к образованию полимера с экзо-олефиновой концевой группой и регенерации первичного активного центра ($\text{H}^+\text{AlCl}_3\text{OH}^-$). Последний может генерировать новую цепь (см. рис. 7, 4), либо имеет место коллапс ионной пары с формированием неактивного в полимеризации AlCl_2OH (см. рис. 7, 5). Другим процессом, ведущим к обрыву цепи, является образование полиизобутилена с хлоридной концевой группой, которая не реактивируется в исследованных условиях [47] (см. рис. 7, 6). Действительно, полученные полимеры содержат 0,5–1,5 % таких концевых групп.

Полимеризация изобутилена в неполярных растворителях. Существенным недостатком систем на основе эфиратов трихлорида алюминия считается использование токсичных хлорорганических растворителей в полимеризации изобутилена. Для замены CH_2Cl_2 полимеризация изобутилена была исследована в менее токсичных растворителях (толуол, α, α, α -трифтортолуол (TFT) и *n*-гексан) в присутствии иницирующей системы $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OR}_2$ (R равно Bu или i Pr) [47; 49; 55].

Так, при полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в толуоле получены полиизобутилены с высокими выходом (более 90 %) и содержанием экзо-олефиновых концевых групп (более 90 %) (табл. 5).

Таблица 5

Катионная полимеризация изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в различных растворителях при -20°C

Table 5

Cationic polymerization of isobutylene in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ initiating system in different solvents at -20°C

Растворитель	Время, мин	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Экзо-олефин, %
CH_2Cl_2	10	87	2180	2,10	89
TFT	30	29	2970	1,55	54
Толуол	30	93	3530	3,51	95

Примечание. Условия полимеризации: $[\text{IB}] = 0,91$ моль/л; $[\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2] = 22$ ммоль/л; TFT.

При полимеризации изобутилена в TFT как выход полимера, так и содержание экзо-олефиновых концевых групп существенно ниже по сравнению с полимеризацией изобутилена в CH_2Cl_2 (см. табл. 5). Последнее, по-видимому, обусловлено обменом галогена между TFT и AlCl_3 с образованием $\text{AlF}_n\text{Cl}_{3-n}$ [57].

В ходе детального исследования влияния температуры полимеризации на синтез HR PIB на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в толуоле [55] была получена линейная зависимость $\ln(M_n)$ от $1/T$ (рис. 8), которая может быть использована для предсказания молекулярной массы полиизобутилена. Например, для получения полимеров с $M_n = 1000$; 1300 и 2300 г/моль (такие HR PIB выпускаются фирмой BASF SE) полимеризацию следует проводить при $+26$; $+16$ и -3°C соответственно.

При всех исследованных температурах были получены полиизобутилены с высокими выходом ($>80\%$ за 10 мин) и содержанием экзо-олефиновых групп (от 89 до 94 %). Таким образом, температура

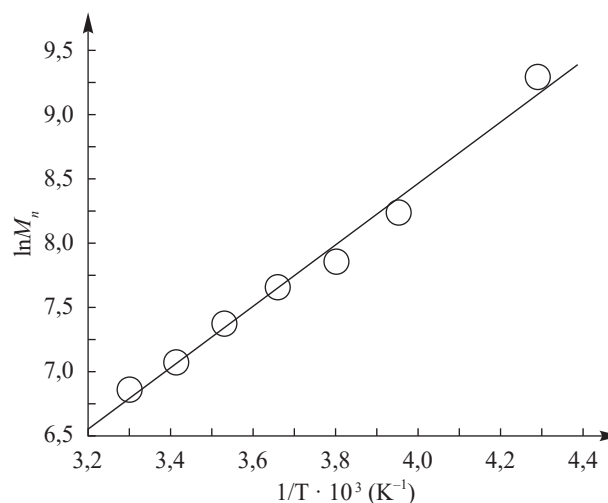


Рис. 8. Зависимость $\ln(M_n) - 1/T$ для полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ в толуоле

Fig. 8. $\ln(M_n) - 1/T$ dependence for isobutylene polymerization in $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{OBu}_2$ initiating system in toluene

реакции, позволяет контролировать молекулярную массу синтезируемых HR PIB в широких пределах [55; 56].

Применение высоких концентраций мономера является важным требованием с точки зрения промышленности, поскольку существенно снижает себестоимость продукта за счет сокращения количества используемого растворителя. Было показано [55], что увеличение концентрации мономера [IB] от 0,9 до 5,2 моль/л практически не влияло на функциональность полученных полимеров (содержание экзо-олефиновых концевых групп равно 86–90 %) при полимеризации в толуоле на иницирующих системах $H_2O/AlCl_3 \times nOR_2$ (где R равно Bu или iPr , $n = 1; 1,05$) (табл. 6).

Таблица 6

Катионная полимеризация изобутилена на иницирующих системах $H_2O/AlCl_3 \times nOR_2$ в толуоле и *n*-гексане при различных температурах и концентрациях мономера

Table 6

Cationic polymerization of isobutylene in $H_2O/AlCl_3 \times nOR_2$ initiating systems in toluene and *n*-hexane at different temperatures and concentrations of monomer

Растворитель ($T_{им}$)	R_2O	[IB], моль/л	Конверсия, %	M_n , г/моль	M_w/M_n	Концевые группы, мол. %*		
						экзо	эндо + три	тетра
Толуол (–20 °С)	Bu_2O	0,9	77	3785	3,5	93	5	2
		5,2	88	4540	3,6	81	7	12
	iPr_2O	0,9	87	2180	2,7	95	3	2
	$1,05iPr_2O$	5,2	90	3000	3,8	77	11	12
Толуол (10 °С)	Bu_2O	5,2	62	2190	3,6	87	8	5
	$1,05iPr_2O$	5,2	78	1540	3,3	85	8	8
<i>n</i> -Гексан (–20 °С)	Bu_2O	0,9	32**	3540	4,1	84	9	7
	iPr_2O	0,9	51	3810	3,1	86	7	7
		5,2	70	5950	3,1	71	12	17
<i>n</i> -Гексан (10 °С)	iPr_2O	5,2	57	2950	2,7	71	12	17
	$1,05iPr_2O$	5,2	60	3470	2,4	77	8	15

П р и м е ч а н и е. Условия полимеризации: $[AlCl_3 \times OR_2] = 22$ ммоль/л; [IB] = 0,9 моль/л; время реакции 10 мин; * – сокращение «экзо» соответствует экзо-олефиновой, «эндо» – эндо-олефиновой, «три» – тризамещенной и «тетра» – тетразамещенной олефиновой концевой группе; ** – время реакции 30 мин.

Полимеризация изобутилена на иницирующей системе $H_2O/AlCl_3 \times OBu_2$ в *n*-гексане при –20 °С существенно медленнее, чем в толуоле (см. табл. 6) (конверсия мономера около 30 % за 30 мин). Некоторого увеличения скорости полимеризации можно добиться за счет использования более активного $AlCl_3 \times O^iPr_2$ вместо $AlCl_3 \times OBu_2$ [49; 56]. Молекулярная масса полиизобутиленов, полученных в *n*-гексане, выше (см. табл. 6), чем требуется для использования их в качестве интермедиатов для получения добавок в моторные масла и топливо.

Увеличение температуры реакции при полимеризации изобутилена в *n*-гексане приводит к некоторому повышению конверсии мономера, снижению M_n и содержания концевых экзо-олефиновых групп (до 70 %) (см. табл. 6). Некоторого улучшения функциональности можно добиться за счет использования более эффективного $AlCl_3 \times O^iPr_2$ вместо $AlCl_3 \times OBu_2$ (см. табл. 6) [49; 56]. Уменьшение количества концевых экзо-олефиновых групп с повышением температуры также наблюдалось при полимеризации изобутилена в присутствии комплексов $FeCl_3$ с простыми эфирами в CH_2Cl_2 [50] и *n*-гексане [58]. Напротив, при полимеризации в толуоле при высокой концентрации изобутилена (5,2 моль/л) повышение температуры приводит к увеличению содержания концевых экзо-олефиновых групп (см. табл. 6). Такое различие между полимеризацией в *n*-гексане и толуоле обусловлено стабилизацией растущих макрокатионов за счет их сольватации толуолом [54; 55].

К существенным недостаткам каталитических систем на основе комплексов трихлорида алюминия следует отнести их несколько более низкую активность и региоселективность при проведении полимеризации в *n*-гексане – углеводородном растворителе, представляющем наибольший интерес с точки зрения практического применения [49; 56]. Это в первую очередь связано с плохой растворимостью комплексов $AlCl_3 \times$ эфир в углеводородах, что приводит к снижению эффективной концентрации

каталитического комплекса и, соответственно, к уменьшению скорости реакции [47; 49]. К тому же иницирующие системы на основе комплексов AlCl_3 с эфирами наиболее эффективны при использовании H_2O (реже – CumOH) в качестве инициатора, а другие потенциальные инициаторы – *трет*-бутилхлорид ($^t\text{BuCl}$) и 2-хлор-2,4,4-триметилпентан (ТМРСИ) – не эффективны ввиду «оксофильной» природы AlCl_3 [48]. Так как растворимость воды (инициатора) в *n*-гексане крайне низкая ($< 0,4$ ммоль/л) [47] и инициатор может расходоваться в результате необратимого обрыва цепи (см. рис. 7, механизм полимеризации), то все это приводит к низкой скорости полимеризации и низким конверсиям мономера (см. табл. 6).

Комплексы трихлорида железа и трихлорида галлия с простыми эфирами в синтезе реакционно-способного полиизобутилена

Указанные выше недостатки комплексов AlCl_3 с эфирами в полимеризации изобутилена в *n*-гексане были частично сняты за счет использования комплексов FeCl_3 и GaCl_3 [52; 59–61]. Поскольку эти кислоты Льюиса относятся к хлорофильным [48], то комплексы $\text{FeCl}_3 \times \text{OR}_2$ и $\text{GaCl}_3 \times \text{OR}_2$ ($\text{R}_2\text{O} = ^i\text{Pr}_2\text{O}$, 2-хлорэтиловый эфир, 2,2'-дихлорэтиловый эфир) проявляют высокую активность в присутствии алкилхлоридов ($^t\text{BuCl}$, ТМРСИ) в качестве инициаторов. Ввиду неограниченной растворимости алкилгалогенидов в *n*-гексане необходимое количество инициатора может быть введено в систему, что позволяет получать полиизобутилен с низкой молекулярной массой ($M_n = 1000–1500$ г/моль) и высоким выходом ($> 90\%$) при 0°C . Однако скорость полимеризации остается невысокой (полная конверсия мономера достигается за 20–30 мин), а содержание концевых *экзо*-олефиновых групп не превышает 80 %. Эти недостатки использования комплексов $\text{FeCl}_3 \times \text{OR}_2$ и $\text{GaCl}_3 \times \text{OR}_2$ в *n*-гексане, как и в случае $\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$, связаны с их плохой растворимостью в углеводородах [52; 59–61]. Аналогичные проблемы наблюдались при полимеризации изобутилена на иницирующей системе $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ /изоамиловый спирт в *n*-гексане при -30°C : низкая скорость реакции (конверсия мономера 85 % за 60 мин) и невысокое содержание концевых *экзо*-олефиновых групп ($\leq 80\%$) [62]. По-видимому, для эффективного и региоселективного синтеза HR PIB в *n*-гексане необходимо использование специфических кислот Льюиса, которые, так же как и их комплексы с эфирами, будут полностью растворимы в углеводородах.

Заключение

Приведенные выше результаты указывают на высокую эффективность и региоселективность комплексов трихлорида алюминия с дибутиловым и диизопропиловым эфиром в синтезе реакционно-способного полиизобутилена. Данные комплексы имеют высокий потенциал для использования в промышленности вместо BF_3 для получения HR PIB. В частности, иницирующие системы $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Bu}_2$ и особенно $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \times \text{O}^i\text{Pr}_2$ позволяют синтезировать низкомолекулярный полиизобутилен ($M_n = 1000–2500$ г/моль) с высокими выходом ($> 90\%$) и содержанием концевых *экзо*-олефиновых групп (85–99 %), а также относительно низкой полидисперсностью ($M_w/M_n < 3$) как в полярном CH_2Cl_2 , так и в неполярном толуоле. Более того, указанные иницирующие системы могут быть использованы при повышенных температурах ($0–20^\circ\text{C}$) и высоких концентрациях мономера ($[\text{IB}] \geq 5,2$ моль/л).

Библиографические ссылки / References

1. Ivan B, Kennedy JP, Chang VSC. New telechelic polymers and sequential copolymers by polyfunctional initiator – transfer agents (inifers). VII. Synthesis and characterization of α,ω -di(hydroxy)polyisobutylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1980;18(11):3177–3191. DOI: 10.1002/pol.1980.170181104.
2. Keki S, Deák G, Mayer-Posner FJ, Zsuga M. MALDI-TOF MS characterization of dihydroxy telechelic polyisobutylene. *Macromolecular Rapid Communications*. 2000;21(11):770–774. DOI: 10.1002/1521-3927(20000701)21:11<770::AID-MARC770>3.0.CO;2-W.
3. Ummadisetty S, Kennedy JP. Quantitative synthesis of novel polyisobutylenes fitted with terminal primary -Br, -OH, -NH₂, and methacrylate termini. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008;46:4236–4242. DOI: 10.1002/pola.22716.
4. Magenau AJD, Chan JW, Hoyle ChE, Storey RF. Facile polyisobutylene functionalization via thiol-ene click chemistry. *Polymer Chemistry*. 2010;1:831–833. DOI: 10.1039/C0PY00094A.
5. Gorski U, Maenz K, Stadermann D. Functionalized polyisobutylenes by SH-en addition. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1997;253(1):51–64. DOI: 10.1002/apmc.1997.052530104.
6. Boileau S, Mazeaud-Henri B, Blackborow R. Reaction of functionalized thiols with oligoisobutenes via free-radical addition. Some new routes to thermoplastic crosslinkable polymers. *European Polymer Journal*. 2003;39(7):1395–1404. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00388-9.
7. Nemes S, Peng KL, Wilczek L, Kennedy JP. Oxyethylation and carbonation of telechelic polyisobutylene anions. *Polymer Bulletin*. 1990;24:187–194. DOI: 10.1007/BF00297316.

8. Castano M, Becker ML, Puskas JE. New method for the synthesis of fully aliphatic telechelic α,ω -dihydroxy-polyisobutylene. *Polymer Chemistry*. 2014;5:5436–5442. DOI: 10.1039/C4PY00569D.
9. Lubnin AV, Kennedy JP, Goodall BL. Synthesis and characterization of aldehyde-capped polyisobutylenes. *Polymer Bulletin*. 1993;30:19–24. DOI: 10.1007/BF00296229.
10. Nagy M, Kéki S, Orosz L, Deák G, Herczegh P, Lévai A, et al. Novel and simple synthesis of carboxyl-terminated polyisobutylene. *Macromolecules*. 2005;38(10):4043–4046. DOI: 10.1021/ma050075t.
11. Kemp LK, Donnalley AD, Storey RF. Synthesis and characterization of carboxylic acid-terminated polyisobutylenes. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008;46(10):3229–3240. DOI: 10.1002/pola.22662.
12. Kwon Y, Faust R, Chen CX, Thomas EL. Synthesis and characterization of poly(isobutylene-*b*-pivalolactone) diblock and poly(pivalolactone-*b*-isobutylene-*b*-pivalolactone) triblock copolymers. *Macromolecules*. 2002;35(9):3348–3357. DOI: 10.1021/ma011739b.
13. Wollyung KM, Wesdemiotis C, Nagy A, Kennedy JP. Synthesis and mass spectrometry characterization of centrally and terminally amine-functionalized polyisobutylenes. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2005;43:946–958. DOI: 10.1002/pola.20566.
14. Zhang C-L, Wu Y-X, Xu X, Li Y, Feng L, Wu G-Y. Synthesis of polyisobutylene with arylamino terminal group by combination of cationic polymerization with alkylation. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2008;46(3):936–946. DOI: 10.1002/pola.22437.
15. Zhang C-L, Wu Y-X, Meng X-Y, Huang Q, Wu G-Y, Xu R-W. Synthesis of polyisobutylene with sec-arylamino terminal group by combination of cationic polymerization with alkylation. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2009;27:551–559.
16. Chang VSC, Kennedy JP. New telechelic polymers and sequential copolymers by polyfunctional initiator-transfer agents (inifers). *Polymer Bulletin*. 1981;5(7):379–384. DOI: 10.1007/BF00282687.
17. Kennedy JP, Hiza M. New telechelic polymers and sequential copolymers by polyfunctional initiator-transfer agents (inifers). XXX. Synthesis and quantitative terminal functionalization of α,ω -diaryl polyisobutylenes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1983;21(12):3573–3590. DOI: 10.1002/pol.1983.170211218.
18. Bergbreiter DE, Hobbs C, Tian J, Koizumi H, Su H-L, Hongfa C. Synthesis of aryl-substituted polyisobutylenes as precursors for ligands for greener, phase-selectively soluble catalysts. *Pure and Applied Chemistry*. 2009;81(11):1981–1990. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-10-09.
19. Kennedy JP, Chang VSC, Francik WP. New telechelic polymers and sequential copolymers by polyfunctional initiator-transfer agents (inifers). XVIII. Epoxy and aldehyde telechelic polyisobutylenes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1982;20:2809–2817. DOI: 10.1002/pol.1982.170201007.
20. Sen MY, Puskas JE, Ummadisetty S, Kennedy JP. Green polymer chemistry. II. Enzymatic synthesis of methacrylate-terminated polyisobutylenes. *Macromolecular Rapid Communications*. 2008;29(19):1598–1602. DOI: 10.1002/marc.200800359.
21. Bergbreiter DE, Priyadarshani N. Synthesis of terminally functionalized polyisobutylene derivatives using diazonium salts. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2011;49(8):1772–1783. DOI: 10.1002/pola.24601.
22. Bergbreiter DE, Sung SD, Li J, Ortiz D, Hamilton PN. Designing polymers for biphasic liquid/liquid separations after homogeneous reactions. *Organic Process Research and Development*. 2004;8(3):461–468. DOI: 10.1021/op034183w.
23. Li J, Sung SD, Tian J, Bergbreiter DE. Polyisobutylene supports-a non-polar hydrocarbon analog of PEG supports. *Tetrahedron*. 2005;61(51):12081–12092. DOI: 10.1016/j.tet.2005.07.119.
24. Priyadarshani N, Benzine CW, Cassidy B, Suriboot J, Liu P, Sue H-J, et al. Polyolefin soluble polyisobutylene oligomer-bound metallophthalocyanine and azo dye additives. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2014;52(4):545–551. DOI: 10.1002/pola.27031.
25. Gunther W, Maenz K, Stadermann D. Structural investigations on low-molecular-weight polyisobutenes. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1996;234(1):71–90. DOI: 10.1002/apmc.1996.052340108.
26. Argo C, Gillam SM, Orsini F. Identification of olefin end groups in commercial polybutene oligomers. *Polymer Bulletin*. 2000;44:71–78. DOI: 10.1007/s002890050575.
27. Puskas I, Meyerson S. Anomalous carbon numbers in cationic oligomers of propylene and butylenes. *The Journal of Organic Chemistry*. 1984;49(2):258–262. DOI: 10.1021/jo00176a009.
28. Harrison JJ, Young DC, Mayne CL. 2D-INADEQUATE structural assignment of polybutene oligomers. *The Journal of Organic Chemistry*. 1997;62(3):693–699. DOI: 10.1021/jo961851l.
29. Harrison JJ, Mijares CM, Cheng MT, Hudson J. Negative ion electrospray ionization mass spectrum of polyisobutenylsuccinic anhydride: implications for isobutylene polymerization mechanism. *Macromolecules*. 2002;35(7):2494–2500. DOI: 10.1021/ma011799h.
30. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of isomerization in the cationic polymerization of isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.
31. Mach H, Rath P. Highly reactive polyisobutylene as a component of a new generation of lubricant and fuel additives. *Lubrication Science*. 1999;11(2):175–185. DOI: 10.1002/ls.3010110205.
32. Balzano F, Pucci A, Rausa R, Uccello-Barretta G. Alder-ene addition of maleic anhydride to polyisobutene: nuclear magnetic resonance evidence for an unconventional mechanism. *Polymer International*. 2012;61(8):1256–1262. DOI: 10.1002/pi.4228.
33. Kostjuk SV. Recent progress in the Lewis acid co-initiated cationic polymerization of isobutylene and 1,3-dienes. *RSC Advances*. 2015;5(17):13125–13144. DOI: 10.1039/C4RA15313H.
34. Rach SF, Kuhn FE. On the way to improve the environmental benignity of chemical processes: novel catalysts for a polymerization process. *Sustainability*. 2009;1(1):35–42. DOI: 10.3390/su1010035.
35. Boerzel P, Bronstert K, Hovemann F, inventors; BASF SE, assignee. *Polyisobutenes*. United States patent 4,152,499A. 1979 May 1. English.
36. Rath P, Hoffmann F, Reuter P, Mach H, inventors; BASF SE, assignee. *Preparation of polyisobutene*. United States patent 5,191,044. 1993 March 2. English.
37. Rath HP, inventors; BASF SE, assignee. *Preparation of highly reactive polyisobutenes*. United States patent 5,286,823. 1994 February 15. English.
38. Rath HP, Kanne U, van Deyck F, inventors; BASF SE, assignee. *Method for producing low-molecular, highly reactive polyisobutylene*. United States patent 6,407,186B1. 2002 June 18. English.

39. Kostjuk SV, Yeong HY, Voit B. Cationic polymerization of isobutylene at room temperature. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2013;51(3):471–486. DOI: 10.1002/pola.26423.
40. Hijazi AK, Yeong HY, Zhang Y, Herdtweck E, Nuyken O, Kühn FE. Isobutene polymerization using $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCMe})_6]^{2+}$ with non-coordinating anions as catalysts. *Macromolecular Rapid Communications*. 2007;28(5):670–675. DOI: 10.1002/marc.200600139.
41. Li Y, Voon LT, Yeong HY, Hijazi AK, Radhakrishnan N, Köhler K, et al. Solvent-ligated copper(II) complexes for the homopolymerization of 2-methylpropene. *Chemistry a European Journal*. 2008;14(26):7997–8003. DOI: 10.1002/chem.200701928.
42. Hijazi AK, Radhakrishnan N, Jain KR, Herdtweck E, Nuyken O, Walter H-M, et al. Molybdenum(III) compounds as catalysts for 2-methylpropene polymerization. *Angewandte Chemie. International Edition*. 2007;46(38):7290–7292. DOI: 10.1002/anie.200700748.
43. Diebl B, Li Y, Cokoja M, Kühn FE, Radhakrishnan N, Zschoche S, et al. Synthesis and application of molybdenum(III) complexes bearing weakly coordinating anions as catalysts of isobutylene polymerization. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2010;48(17):3775–3786. DOI: 10.1002/pola.24162.
44. Vasilenko IV, Frolov AN, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene using $\text{AlCl}_3\text{OBU}_2$ as a co-initiator: synthesis of highly reactive polyisobutylene. *Macromolecules*. 2010;43(13):5503–5507. DOI: 10.1021/ma1009275.
45. Kostjuk SV, Dubovik AY, Vasilenko IV, Frolov AN, Kaputsky FN. Kinetic and mechanistic study of the quasiliving cationic polymerization of styrene in the 2-phenyl-2-propanol/ $\text{AlCl}_3 \cdot \text{OBU}_2$ initiating system. *European Polymer Journal*. 2007;43(3):968–979. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.12.011.
46. Liu Q, Wu Y-H, Zhang Y, Yan P-F, Xu R-W. A cost-effective process for highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization coinited by AlCl_3 . *Polymer*. 2010;51(25):5960–5969. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.10.012.
47. Dimitrov P, Emert J, Faust R. Polymerization of isobutylene by AlCl_3 /ether complexes in nonpolar solvent. *Macromolecules*. 2012;45(8):3318–3325. DOI: 10.1021/ma3003856.
48. Kanazawa A, Kanaoka S, Aoshima S. Major progress in catalysts for living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether: effectiveness of a variety of conventional halides. *Macromolecules*. 2009;42(12):3965–3972. DOI: 10.1021/ma900116s.
49. Shiman DI, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene by AlCl_3 /ether complexes in non-polar solvents: effect of ether structure on the selectivity of β -H elimination. *Polymer*. 2013;54(9):2235–2242. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.039.
50. Liu Q, Wu Y, Yan P, Zhang Y, Xu R. Polyisobutylene with high exo-olefin content via β -H elimination in the cationic polymerization of isobutylene with $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3$ /dialkyl ether initiating system. *Macromolecules*. 2011;44(7):1866–1875. DOI: 10.1021/ma1027017.
51. Zhang LB, Wu YX, Zhou P, Xu RW. Synthesis of highly reactive polyisobutylene by selective polymerization with *o*-cresol/ AlCl_3 initiating system. *Polymers for Advanced Technologies*. 2012;23(3):522–528. DOI: 10.1002/pat.1908.
52. Bartelson KJ, De P, Kumar R, Emert J, Faust R. Cationic polymerization of isobutylene by FeCl_3 /ether complexes in hexanes: an investigation of the steric and electronic effects of ethers. *Polymer*. 2013;54(18):4858–4863. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.07.024.
53. Miller DB. Reactions of alkylaluminum compounds with cyclic ethers. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1968;14(2):253–259. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)87664-0.
54. Vasilenko IV, Nikishev PA, Shiman DI, Kostjuk SV. Cationic polymerization of isobutylene in toluene: toward well-defined exo-olefin terminated medium molecular weight polyisobutylenes under mild conditions. *Polymer Chemistry*. 2017;8:1417–1425. DOI: 10.1039/C6PY02131J.
55. Vasilenko IV, Shiman DI, Kostjuk SV. Highly reactive polyisobutylenes via $\text{AlCl}_3\text{OBU}_2$ -coinited cationic polymerization of isobutylene: effect of solvent polarity, temperature, and initiator. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2012;50(4):750–758. DOI: 10.1002/pola.25830.
56. Kostjuk SV, Vasilenko IV, Shiman DI, Frolov AN, Gaponik LV. Highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization of isobutylene by AlCl_3 /ether complexes in non-polar media: scope and limitations. *Macromolecular Symposia*. 2015;349:94–103. DOI: 10.1002/masy.201400016.
57. Ramchandani RK, Wakharkar RD, Sudalai A. AlCl_3 -catalyzed regiospecific alkylation of aromatics with chlorobenzotrifluorides: a high yield preparation of 1,1-dichlorodiphenylmethanes. *Tetrahedron Letters*. 1996;37(23):4063–4064. DOI: 10.1016/0040-4039(96)00733-2.
58. Guo A-R, Yang X-J, Yan P-F, Wu Y-X. Synthesis of highly reactive polyisobutylenes with exo-olefin terminals via controlled cationic polymerization with $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3/\text{PrOH}$ initiating system in nonpolar hydrocarbon media. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2013;51(19):4200–4212. DOI: doi.org/10.1002/pola.26834.
59. Kumar R, Dimitrov P, Bartelson KJ, Emert J, Faust R. Polymerization of isobutylene by GaCl_3 or FeCl_3 /ether complexes in non-polar solvents. *Macromolecules*. 2012;45(21):8598–8603. DOI: 10.1021/ma3017585.
60. Kumar R, De P, Zheng B, Huang K-W, Emert J, Faust R. Synthesis of highly reactive polyisobutylene with FeCl_3 /ether complexes in hexane; kinetic and mechanistic studies. *Polymer Chemistry*. 2015;6:322–329. DOI: 10.1039/C4PY01039F.
61. Kumar R, Emert J, Faust R. The polymerization of isobutylene catalyzed by $\text{FeCl}_3 \cdot i\text{-Pr}_2\text{O}$ complex prepared in non-halogenated solvents. *Polymer Bulletin*. 2015;72(1):49–60. DOI: 10.1007/s00289-014-1258-3.
62. Yang X-J, Guo A-R, Xu H-C, Wu Y-X. Direct synthesis of highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization of isobutylene co-initiated with TiCl_4 in nonpolar hydrocarbon media. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015;132(29):42232. DOI: 10.1002/app.42232.

Статья поступила в редакцию 02.06.2020.
Received by editorial board 02.06.2020.