

УДК 547.25

## Формирование и каталитические свойства металлоценовых систем с комбинированным сокатализатором $Al(i-Bu)_3$ /перфторфенилборат

Н. М. Бравая, Н. Е. Хрущ, О. Н. Бабкина, А. Н. Панин

*НАТАЛЬЯ МИХАЙЛОВНА БРАВAYA* — кандидат химических наук, заведующая лабораторией катализа полимеризационных процессов Института проблем химической физики РАН. Область научных интересов: металлоценовый катализ полимеризации олефинов, структура и свойства гомо- и сополимеров олефинов, реакционная способность металлоорганических соединений, кинетика и механизм реакций полимеризации.

*НИНА ЕВГЕНЬЕВНА ХРУЩ* — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов Института проблем химической физики РАН. Область научных интересов: гомогенный металлоценовый катализ полимеризации олефинов, циглеровский катализ, металлокомплексный катализ, реакционная способность металл-углеродной связи.

*ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА БАБКИНА* — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов Института проблем химической физики РАН. Область научных интересов: гомогенный металлоценовый катализ полимеризации олефинов, электрохимия.

*АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ ПАНИН* — научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов Института проблем химической физики РАН. Область научных интересов: комплексные металлоорганические катализаторы, металлоценовый катализ полимеризации олефинов.

142432 Черногоровка Московской области, факс (096)515-35-88, E-mail [nbravaya@cat.icp.ac.ru](mailto:nbravaya@cat.icp.ac.ru), [babkina@cat.icp.ac.ru](mailto:babkina@cat.icp.ac.ru), [panin@cat.icp.ac.ru](mailto:panin@cat.icp.ac.ru)

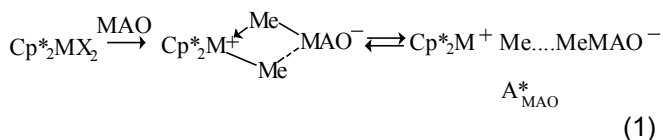
### Подходы к созданию металлоценовых катализаторов

Металлоценовые катионные системы на основе циклопентадиенильных комплексов металлов IV группы — высокоэффективные катализаторы гомо- и сополимеризации олефинов. Исключительные возможности металлоценовых катализаторов — чрезвычайно высокая активность, взаимосвязь химической структуры и стереоспецифического действия в полимеризации  $\alpha$ -олефинов, возможность получения новых полимерных продуктов с уникальными свойствами определяют повышенный интерес к этим металлоорганическим соединениям.

Металлоценовая каталитическая система — продукт взаимодействия металлоорганического прекатализатора (дихлоридные или диалкильные производные металлоценов) и активатора. Эф-

фективность образования катионных металл-алкильных комплексов зависит от структурных особенностей металлоцена, природы активатора, условий реакции и ряда других факторов. Несмотря на огромное число расчетных и экспериментальных работ, посвященных различным аспектам металлоценового катализа (см., например, [1—9]), дискуссионными остаются многие вопросы, касающиеся строения активных центров и их каталитического действия.

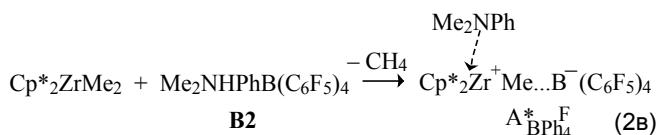
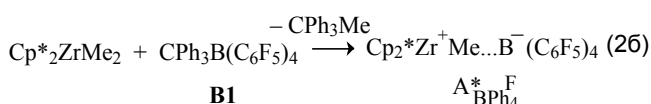
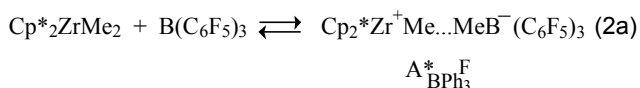
Наиболее эффективным сокатализатором металлоценовых систем является полиметилалюмоксан (MAO), соединение общей формулы  $(CH_3AlO)_n$  ( $n = 4—30$ ) [10—16]. Основные функции MAO — алкилирование дихлоридного комплекса (в том случае, когда в качестве прекатализатора используют дихлоридные производные металлоценов), образование катионных комплексов, их стабилизация:



где  $\text{Cp}^*$  — замещенные или незамещенные гапто-связанные лиганды (циклопентадиенил, инденил, флуоренил); X —  $\sigma$ -связанные галогенные или алкильные лиганды;  $\text{A}^*$  — здесь и далее обозначение активного центра.

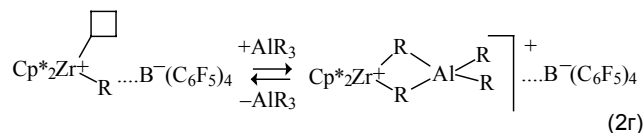
При взаимодействии прекатализатора с MAO образуются активные центры моно типа («single-site catalysts»). Максимальную активность катализаторы этого типа проявляют при малых концентрациях металлоцена ( $1 \cdot 10^{-5}$ – $10^{-7}$  моль/л) и больших мольных избытках сокатализатора ( $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr} = 10^3$ – $10^4$ ) — в условиях, способствующих образованию активных центров  $\text{A}^*_{\text{MAO}}$ . При всех достоинствах металлоценовые системы с MAO имеют то неудобство, что из-за неопределенности состава и структуры полиметилалюмоксана затрудняется анализ образующихся комплексов, эффекта противоиона и т.д. К практическим недостаткам следует отнести высокую стоимость MAO и необходимость удалять остатки этого сокатализатора из получаемых полимерных продуктов.

Катионные металлоценовые комплексы образуются также при взаимодействии диметильных производных металлоценов с сильными Льюисовскими кислотами, такими как перфторфенилбораны и -бораты, в первом случае в результате смещения одного алкильного лиганда к борану (2а), во втором — с отщеплением метильного лиганда (2б, 2в) [12, 17–20].

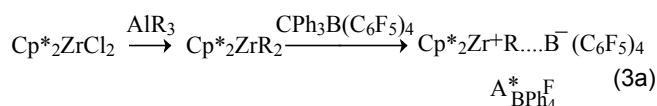


Здесь приведены реакции с наиболее часто используемыми ионными солями: тритильным боратом (**B1**, 2б) и диметилфениламмонийперфторфенилборатом (**B2**, 2в). Освобождающийся диметил-анилин (2в) может координироваться и даже присоединяться к катионному активному центру с образованием фрагментов  $\text{Zr}^+ - \text{CH}_2 - \text{NMePh}$  и выделением метана [21]. Эффективность этих каталитических систем для исследований и практических приложений нивелируется высокой химической и термической

нестабильностью этих комплексов, отсутствием компонента, избирательно реагирующего с примесями влаги, а также побочными реакциями катионных комплексов. Так, формирование комплекса *in situ* в присутствии не содержащих галоген аллюминийалкилов может сопровождаться образованием координационно насыщенных, «спящих» комплексов [22, 23]:



Привлекательным является подход с использованием триалкилалюминия как компонента гомогенной каталитической системы (схема 3а) [24–30]. Полагают [24–26], что на первой стадии взаимодействия дихлоридного металлоцена с триалкилалюминием дает диалкильные комплексы, а в последующей реакции с боратом формируются активные центры  $\text{A}^*_{\text{BPh}_4\text{F}}$ , аналогичные продуктам реакции (2б):



Триалкилалюминий в такой каталитической системе параллельно реагирует с примесями влаги\*. Следует отметить, что последовательным взаимодействием металлоценодихлорида, триизобутилалюминия и перфторфенилборатов были получены высокоэффективные катализаторы полимеризации этилена и пропилена [25, 26, 30]. Однако ЯМР исследования, проведенные с использованием большой серии цирконоценов [32], показали, что на первой стадии реакции происходит лишь моноалкилирование дихлоридного комплекса, что ограничивает образование катионных металл-алкильных комплексов  $\text{A}^*_{\text{BPh}_4\text{F}}$  на второй стадии реакции идеализированной схемы (3а). Последовательность реакций по схеме (3а) была подтверждена также ЯМР-исследованиями некоторых диамидных цирконо- и гафноценов [33].

Контроль методом ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов реакции в тройной системе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlR}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, i\text{-Bu}$ ) показал, что при мольном соотношении  $\text{Al}/\text{Zr} =$

\* Для контролируемого процесса полимеризации концентрация активных нуклеофильных примесей должна быть намного ниже концентрации металл-алкильных катионных комплексов ( $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л). Условие низких концентраций металлоцена связано не столько с достижением максимальной эффективности каталитической системы в процессе полимеризации, а с тем, чтобы избежать неконтролируемого тепловыделения на высокоактивных системах (реакция присоединения олефина экзотермична, 40–80 кДж/моль) и побочных реакций катионных комплексов, например, с нейтральным диметильным предшественником [31].

1 на первой стадии происходит моноалкилирование дихлоридного комплекса, более эффективное под действием  $Al(i-Bu)_3$  [29]. Предполагалось, что катионные комплексы, формирующиеся на второй стадии под действием борана, имеют строение  $Cp_2Zr^+R...ClB^-(C_6F_5)_3$ . Исследование методом ЯМР  $^{13}C$  системы  $Cp_2ZrCl_2/Al(i-Bu)_3$  ( $Al/Zr = 10$ ) показало образование комплекса  $Cp_2Zr(i-Bu)Cl \cdot Al(i-Bu)_3$  (19%) как единственного идентифицируемого продукта, в то время как в системе  $(Me_5Cp)_2ZrCl_2/Al(i-Bu)_3$  наблюдается селективное образование комплекса  $(Me_5Cp)_2Zr^+Cl...ClAl^-(i-Bu)_3$  [34]. Совершенно иные продукты реакции получаются с участием  $AlMe_3$  [34, 35].

Использование триалкилалюминия в качестве алкилирующего агента и/или как реагента, очищающего реакцию среду от примесей при формировании каталитической системы взаимодействием дихлоридных или диметильных металлоценов с боранами или боратами, представлено также в патентной литературе [36—38]. В публикациях последних лет [39, 40] можно найти доказательства того, что триизобутилалюминий является активным компонентом каталитической системы, принимающим участие в формировании активных центров и оказывающим влияние на их действие. Имеется большое число работ, в которых  $Al(i-Bu)_3$  используют как сокатализатор металлоценовых комплексов, иммобилизованных на носитель, преобразованный MAO, но механизм активации остается пока невыясненным.

Таким образом, даже краткий анализ литературных данных показывает, что вопросы, связанные со строением активных центров, формирующихся в системах металлоценовый комплекс—комбинированный активатор  $Al(i-Bu)_3$ /борат, последовательность реакций, ведущих к их образованию, и роль  $Al(i-Bu)_3$  остаются открытыми и, как продемонстрировано отдельными примерами, в значительной мере определяются природой катализатора-предшественника и условиями реакции. Поиск новых сокатализаторов, способных заменить дорогостоящий MAO или придать новые каталитические свойства прекатализатору, определили наш интерес к исследованию каталитических систем с участием триизобутилалюминия как компонента сокатализатора.

Объем статьи не позволяет представить все данные, полученные в ходе работы над проектом. Чтобы дать представление о масштабности работ в рамках данного проекта, назовем отдельные аспекты исследований металлоценовых комплексов с активатором метилалюмоксаном, на основании которых сделано заключение о специфике действия металлоценовых комплексов и их каталитических свойствах в MAO-активированных системах. Это изучение влияния природы заместителей на каталитические свойства бис-(циклопентадиенил)цирконийдихлоридов с MAO в качестве сокатализатора в полимеризации этилена [41], кинетики и механизм образования метана при

формировании каталитической системы металлоценодихлорид/MAO и зависимость параметров реакции от концентрации металлоцена, отношения  $Al_{MAO}/Zr$  и природы металлоцена [42, 43], редокс-свойства металлоценов в условиях циклической вольтамперометрии [44]. Исследования электропроводности растворов каталитических систем металлоцен/активатор (активатор—MAO, другие алюминийорганические соединения, перфторфенилбораты), проведенные в широкой области концентраций металлоценов в различных растворителях, позволили выявить эффекты влияния концентрации металлоцена, полярности растворителя, природы сокатализатора и переходного металла в металлоценовом комплексе на диссоциативное равновесие ионных пар, а для некоторых каталитических систем были определены также зависимости степени диссоциации от концентрации металлоцена, мольного отношения прекатализатор/сокатализатор [45, 46].

В настоящей работе сделан акцент на системах с участием комбинированного активатора и продемонстрировано эффективное участие триизобутилалюминия в формировании активных центров и в их каталитическом действии.

Приведенные результаты можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся данные исследования процессов, происходящих при формировании каталитической системы, ко второй группе — результаты реакций полимеризации, позволившие выявить специфику активных центров, образующихся под действием MAO или комбинированного активатора, эффект гапто- и  $\sigma$ -связанных лигандов и т.д.

### Формирование каталитической системы диметильный цирконоцен/борат с участием $Al(i-Bu)_3$

Как было указано выше, триизобутилалюминий часто используют в металлоценовом катализе как алкилирующий реагент в тройных системах металлоцендихлорид/ $Al(i-Bu)_3$ /борат или как реагент, очищающий реакцию среду от примесей при формировании катализатора на основе системы диметильный цирконоцен/борат. Исследование устойчивости связи  $Zr-CH_3$  в этих системах позволило заключить, что  $Al(i-Bu)_3$  является активным реагентом, выполняющим более сложные функции, а также сделать заключение о восприимчивости наблюдаемых реакций к природе прекатализатора и бората и определить пути формирования каталитической системы. Кратко обсудим результаты этих исследований (табл. 1).

В системе  $Me_2SiCp_2ZrMe_2/Al(i-Bu)_3$  при мольном соотношении  $Al/Zr = 10$  (опыт 1) после 30-минутного протекания реакции было зарегистрировано элиминирование 20% изобутильных групп алюминийалкила в виде изобутана, 4% метильных групп в виде метана и образование небольшого количества изобутилена. В пересчете на цирконий на каждую молекулу цирконоцена образуется 6 молекул изобутана и 0,4 моль изобутиле-

Результаты хроматографического анализа газовых продуктов реакции диметилированных цирконоценов с  $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**B1**) и  $\text{Me}_2\text{NHPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**B2**) в присутствии  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  (**Al**)

Условия реакции: толуол, 15 °C,  $[\text{Zr}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\text{Al}/\text{Zr} = 10$ ,  $\text{B}/\text{Zr} = 1$ ; время реакции 30—60 мин

N	Каталитическая система*	$\text{CH}_4$ **	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ **	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ **	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ **
		$\Sigma \text{CH}_4$	$\Sigma (\text{CH}_3)_3\text{CH}$	Zr	Z
1	$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Al}$	0,04	0,2	6,0	0,42
2	$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2/\text{B1}$	—	—	—	—
3	$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Al/B1}$	0,40	0,1	3,0	0,30
4	$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2/\text{B2}$	1,00	—	—	—
5	$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Al/B2}$	0,94	0,25	7,5	0,38
6	$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2/\text{B2/Al}$	—	0,01	0,3	0,06
7	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{N}(i\text{-Bu})\text{ZrMe}_2/\text{B1}$	—	—	—	—
8	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{N}(i\text{-Bu})\text{ZrMe}_2/\text{B1/Al}$	—	0,01	0,3	0,09
9	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{N}(i\text{-Bu})\text{ZrMe}_2/\text{B2}$	0,50	—	—	—
10	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{N}(i\text{-Bu})\text{ZrMe}_2/\text{B2/Al}$	—	0,20	6,0	0,54

\* Порядок записи компонентов соответствует последовательности их введения в реакцию.

\*\* Количество выделившегося в реакции продукта относительно суммарного количества этого продукта, выделившегося в реакции и из продуктов реакции после гидролиза, или относительно мольного содержания Zr в исходном цирконоцене.

на. Восстановления цирконоцена в ходе реакции не наблюдалось. Такие экспериментальные факты, как отсутствие восстановления переходного металла, образование изобутана как основного продукта (в 14 раз больше, чем изобутилена) и многократная регенерация металл-углеродной связи, указывают на то, что образование изобутана происходит не по реакции восстановительного диспропорционирования, характерного для гомогенных каталитических систем циглеровского типа на основе титановых комплексов [47, 48]. В этой связи следует отметить, что цирконоцены в меньшей степени склонны к восстановлению, чем соответствующие титановые комплексы [49—51], хотя есть данные, что присутствие олефина может способствовать восстановлению [52].

Реакция диметилированного цирконоцена с боратом **B1** (опыт 2) не сопровождается образованием газовых продуктов, что указывает на соответствие взаимодействия реакции 2б. Введение же в систему  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  (опыт 3) оказывает существенное влияние на ход реакции: элиминирование 40% метильных групп в виде метана и 10% изобутильных групп в виде изобутана (3 моль на 1 моль Zr) и 30% в виде изобутилена. Отмечено постепенное уменьшение по ходу реакции соотношения метан/изобутан, что указывает на преимущественное образование метана в начале реакции.

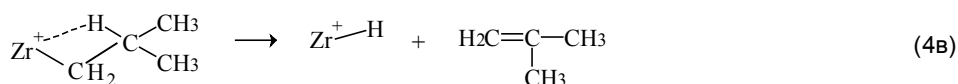
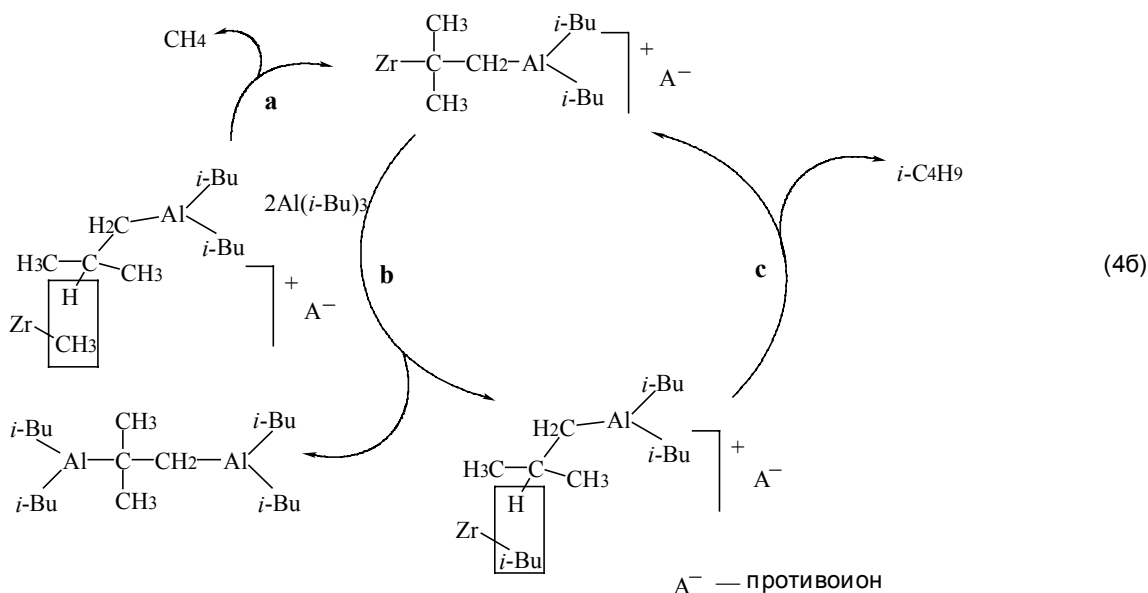
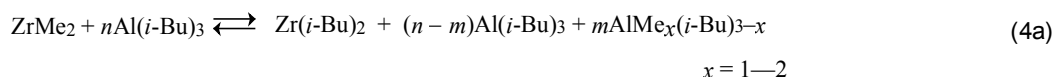
В случае взаимодействия диметильного комплекса с боратом **B2** при  $\text{Zr}/\text{B} = 1$  (опыт 4) происходит полное выделение метильных групп комплекса в виде метана, это означает, что реакция протекает по схеме (2в). Формирование каталитической системы в присутствии  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  (опыт 5)

также ведет практически к полному элиминированию метильных групп. Удельный выход изобутана в этой системе в 2,5 раза выше, чем с боратом **B1**. Введение  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  к уже сформированному катионному комплексу (опыт 6) подавляет образование изобутана и изобутилена. Другими словами, такой порядок формирования каталитической системы препятствует вхождению  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  в координационную сферу циркония.

Эти результаты позволили сделать предположения о ходе реакций, представленных на схемах 4а—4в. В каталитических системах металлоцен/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  осуществляется быстрый обмен алкильными лигандами [53] (реакция 4а), вероятно, через стадию образования гетероядерных Zr—Al комплексов с алкильными мостиковыми лигандами. Этот процесс является причиной того, что в газовых продуктах практически не наблюдается метана (опыт 1). Следует отметить, что обменные реакции могут происходить как в нейтральном, так и катионном комплексе, и в последнем случае могут рассматриваться как аналогия передачи растущей цепи на алюминийорганическое соединение [54].

Образование катионных комплексов с участием бората является быстрым процессом по сравнению с реакцией обмена алкильными группировками, о чем свидетельствует выделение метана при формировании каталитической системы в присутствии  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  (опыты 4, 5).

Образование алкана происходит в катионном комплексе с координированным  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  (маршруты а и с на схеме 4б) и сопровождается образованием катионных гетероядерных мостиковых



комплексов с последующей регенерацией Zr-изобутильных связей при избытке  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  (маршрут **b**). Координация  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  в шкале времени координации и присоединения олефина должна стабилизировать катионный комплекс и при определенных условиях может конкурировать с катализируемой реакцией полимеризации, также как и реакция образования алкана.

На основе данных этого исследования невозможно утверждать, какова природа противоиона  $A^-$ :  $B^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ,  $\text{AlR}_4$ , а возможно, бораты или алюминаты со смешанными лигандами. Недавно мы показали [55, 56], что диметильные бис-инденильные цирконоцены с алкильными или арильными заместителями в 2-положении эффективно активируются под действием  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  и проявляют довольно стабильную активность, сравнимую с активностью соответствующих цирконоценов, активированных MAO. Эти данные указывают, что элиминирование алкильной группы цирконоцена в комплексе с  $\text{AlR}_3$  с образованием активной ионной пары  $\text{Zr}^+\text{R}'\dots\text{AlR}_4$  может реализоваться в системах диалкильный цирконоцен/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ , и эффективность реакции, вероятно, зависит как от природы металлоцена, так и алюминийалкила.

Предварительное формирование катионных комплексов с боратом препятствует вхождению триизобутилалюминия в координационную сферу

циркония, по крайней мере, для пространственно открытых цирконоценов, образующих более прочные пары с противоионом (опыты 6, 8). Интересно, что диметиланилин, продукт реакции  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{N}(t\text{-Bu})\text{ZrMe}_2$  с боратом **B2** (опыт 9), не присоединяющийся к цирконии с образованием фрагмента  $\text{Zr}^+\text{---CH}_2\text{---N}(\text{Me})\text{Ph}$ , дестабилизирует ионную пару и создает возможность для координации  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  и прохождения реакций по циклу **c—b** (см. схему 4). Вероятно, реакции катионных комплексов с  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ , а также восприимчивость к действию  $\sigma$ -донорных субстратов специфичны для металлоценов различного строения, и системы с участием  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ , **B2** или в присутствии донорных добавок могут быть использованы для контролируемой полимеризации олефинов.

Образование небольших количеств изобутилена обусловлено процессами передачи  $\beta$ -H на металл (реакция 4в) — одной из основных реакций передачи цепи в катализе полимеризации олефинов катионными алкильными комплексами металлов IVB группы. Данная реакция приводит к выводу циркония из каталитического цикла, но она не является единственным каналом дезактивации, поскольку во всех экспериментах на 1 моль цирконоцена зарегистрировано меньше или существенно меньше 1 моль изобутилена. Возможно также последующее каталитическое превращение выде-

ленного изобутилена на катионных металл-алкильных комплексах. Предположение о возможности  $\beta$ -H элиминирования в катионном гетероядерном комплексе  $Zr-C(CH_3)_2CH_2-Al$  не подтвердилось экспериментальным фактом отсутствия изобутилена в продуктах гидролиза. В предположении о выводе цирконоцена из цикла **b**—**c** путем  $\beta$ -H элиминирования становится понятной более высокая степень регенерации цирконоцена в системе с боратом **B2** (ср. опыты 5 и 3). Вероятность дезактивации путем  $\beta$ -H элиминирования в этом случае уменьшается за счет того, что исходным цирконоценовым фрагментом является  $Zr-CH_2NMePh$ . Однако в присутствии олефина возможна регенерация металл-углеродной связи катионного комплекса внедрением олефина по связи  $Zr-H$ .

### Каталитические свойства систем на основе цирконоценодихлоридов с MAO и $Al(i-Bu)_3/CPh_3B(C_6F_5)_4$ в полимеризации этилена

Сравнение каталитического действия в полимеризации этилена ряда замещенных (бисциклопентадиенил)цирконийдихлоридов, активированных MAO и комбинированным активатором  $Al(i-Bu)_3/B1$ , показало, что при действии этих активаторов при прочих равных условиях формируются активные центры разного типа [41, 57, 58].

Цирконоценодихлориды, активированные комбинированным активатором, проявляют меньшую активность, чем те же комплексы, активированные MAO (табл. 2). Активность тройных каталитических систем и молекулярная масса получаемого полиэтилена взаимосвязаны. С участием высокоактивных комплексов образуется полиэтилен низкой молекулярной массы, а комплекс самой низкой активности (циркониевый комплекс «напряженной геометрии») дает полиэтилен высокой молекулярной массы. Этот же комплекс при активации его MAO приводит к полиэтилену существенно меньшей молекулярной массы. В целом, молекулярная масса полиэтилена, полученного на тройных каталитических системах, существенно выше, чем молекулярная масса полимера, синтезированного в присутствии аналогичных комплексов, активированных MAO, при прочих равных условиях. Кроме того, образцы полиэтилена, сформированные на тройных системах, имеют более высокую степень кристалличности [57]. Эти факты свидетельствуют о различии активных центров в сравниваемых системах.

Удельная активность замещенных бис-циклопентадиенильных комплексов, уменьшается в ряду  $Me > i-Pr > n-Bu > t-Bu > Me_3Si > \text{цикло-}C_6H_{11}$ , что соответствует ряду активностей этих комплексов при активации их MAO, но в 4—20 раз ниже по абсолютной величине. В работах [41, 57] мы установили линейные корреляции между активностью в полимеризации этилена ряда замещенных структурно однородных цирконоценов и эффектом заместителя в терминах индуктивной и стерической характеристик для каталитических систем с MAO и комбинированным активатором  $Al(i-Bu)_3/CPh_3B(C_6F_5)_4$ . Для каталитических систем с комбинированным активатором вклад индуктивной составляющей приблизительно в четыре раза выше, чем стерической, в то время как для каталитических систем с MAO он приблизительно одинаков. Этот результат также указывает на различное строение активных центров, формирующихся под действием сокатализатора  $Al(i-Bu)_3$ .

Различия активных центров в рассматриваемых каталитических системах можно проиллюстрировать еще на одном примере. Высоконапряженный металлоценовый комплекс, активированный метилалюмоксаном, способен давать разветвленный полиэтилен даже без введения  $\alpha$ -олефина в реакционную среду. Он эффективно осуществляет передачу цепи с образованием фрагментов с концевыми винильными группами и также эффективно обеспечивает координацию и ревнодрение  $\alpha$ -олефиновых продуктов. В результате образуется разветвленный полиэтилен. Действительно, в ИК-спектре полиэтилена (рис. 1а), полученного на этой каталитической системе, наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения  $1378\text{ см}^{-1}$  (симметричные деформационные колебания метильных групп разветвлений). На том же катализаторе с участием комбинированного активатора

Таблица 2

#### Начальные скорости полимеризации $R_0$ и молекулярные массы полиэтилена, полученного на дихлоридных цирконоценах, активированных MAO или $Al(i-Bu)_3/B1$

Условия полимеризации: толуол,  $[Zr]=3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $30^\circ\text{C}$ , давление этилена 1 атм

Каталитическая система		Al/Zr*	$R_0^{**}$	$M_n$
цирконоцен	активатор			
$(MeCp)_2ZrCl_2$	MAO	2000/1	3030	346000
	$Al(i-Bu)_3/B1$	500/1/1	780	397000
$(i-PrCp)_2ZrCl_2$	MAO	2000/1	2600	291000
	$Al(i-Bu)_3/B1$	500/1/1	672	734000
$(Me_3SiCp)_2ZrCl_2$	MAO	2000/1	1290	655000
	$Al(i-Bu)_3/B1$	500/1/1	107	828000
$Me_2Si(Me_4Cp)N(t-Bu)ZrCl_2$	MAO	2000/1	602	480000
	$Al(i-Bu)_3/B1$	260/1/1	46	>2000000

\* Мольное отношение. \*\* В кг полиэтилена/(моль Zr·мин·[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]).

получается линейный, высокомолекулярный полиэтилен, и полоса поглощения метильных групп разветвлений в спектре отсутствует (рис. 1b).

Анализ каталитического действия тройной системы (*i*-PrCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>/B1 показал, что триизобутилалюминий действует как сокатализатор (рис. 2). Увеличение его концентрации сопровождается ростом активности (порядок реакции ~0,5). Следует также отметить, что этот активатор не является агентом передачи цепи и с ростом его концентрации увеличивается молекулярная масса образующегося полиэтилена.

Наблюдаемые эффекты объяснимы в предположении участия триизобутилалюминия в формировании активного центра и его вхождения в катионный комплекс. На стадии взаимодействия дихлоридного производного с Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> происходит моноалкилирование комплекса. Монохлорид моноалкильного цирконоцена образует нейтральный мостиковый гетероядерный Zr—Al комплекс. Последующая реакция с боратом сопровождается отщеплением алкильного лиганда от гетероядерного комплекса с образованием катионного биядерного комплекса, способного координировать и

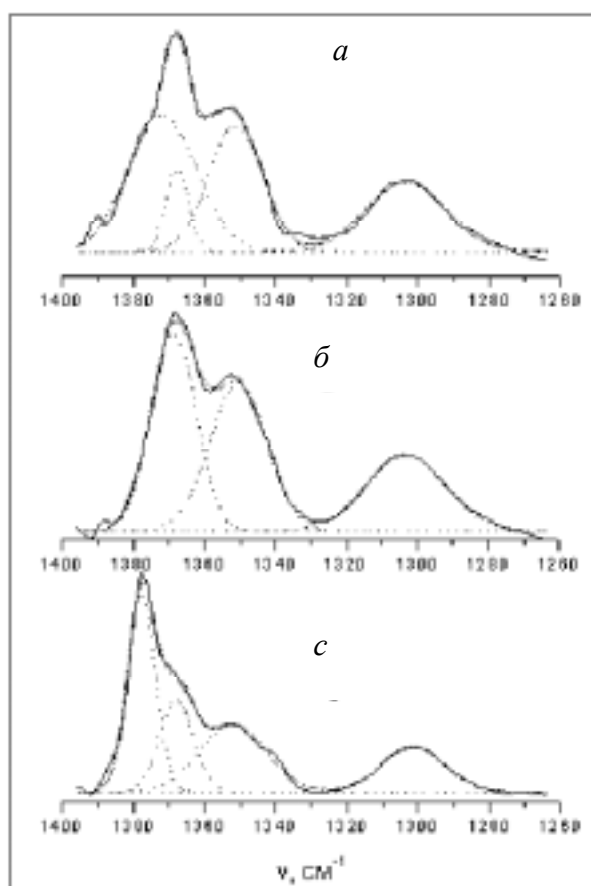


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров полиэтиленовых образцов, полученных на каталитических системах:

а — Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)N(*t*-Bu)ZrCl<sub>2</sub>/MAO, Al<sub>MAO</sub>/Zr = 2000; б — Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)N(*t*-Bu)ZrCl<sub>2</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>/B1, Al<sub>B1</sub>/Zr = 250; в — Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>Cp)N(*t*-Bu)ZrMe<sub>2</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>/B1, Al<sub>B1</sub>/Zr = 250. Условия полимеризации: 30 °С, давление 5 атм (а), 11 атм (б, в)

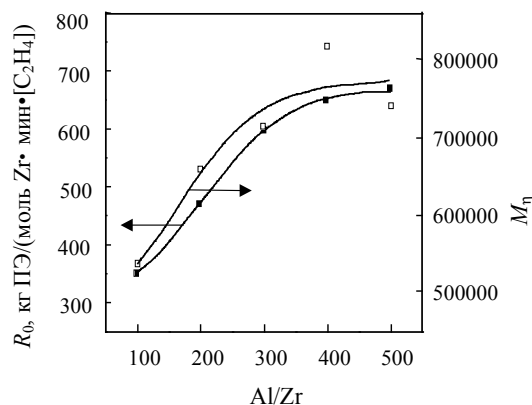
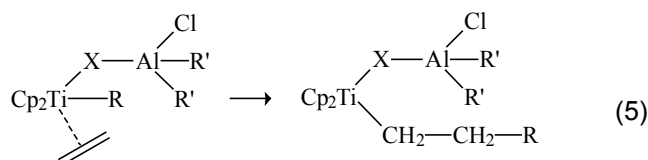


Рис. 2. Зависимости молекулярной массы полиэтиленовых образцов и удельной активности от отношения Al/Zr для каталитической системы (*i*-PrCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>/B1

внедрять олефин. Активность металл-углеродной связи невелика из-за присутствия электроноакцепторного хлоридного лиганда во внешней координационной сфере активного центра, что проявляется как в реакции роста цепи, так и в реакциях передачи цепи. Для однотипных дихлоридных цирконоценов наблюдается влияние заместителей в Cp-кольце на состояние M—C связи. При этом рост каталитической активности сопровождается интенсивной передачей цепи. В пространственно наиболее открытом комплексе «напряженной геометрии», вероятно, расположение Zr—Al центров наиболее близко, что проявляется в наименьшей активности и в наименьшей скорости передачи цепи. Такое строение предполагаемого циркониевого активного центра в общих чертах соответствует предполагаемому интермедиату гомогенной циглеровской каталитической системы Cp<sub>2</sub>Ti(Cl)(R)/AlR'<sub>2</sub>Cl с мостиковым лигандом X=Cl [59]:



Насколько существенно присутствие хлоридного лиганда во внешней координационной сфере такого активного центра? Для выяснения этого вопроса мы провели полимеризацию этилена тройной каталитической системой на основе диметилированных цирконоценов.

#### Каталитические свойства систем на основе диметильных цирконоценов с Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>/B1(B2) в полимеризации этилена [60]

Замена хлоридных σ-лигандов на метильные приводит к кардинальным изменениям каталитических свойств металлоценовой системы и свойств получаемого полиэтилена при прочих одинаковых условиях (табл. 3). В ходе полимеризации этилена на диметильном производном в присутствии

комбинированного активатора  $Al(i-Bu)_3/B1$  наблюдалось очень резкое увеличение активности катализатора и уменьшение молекулярной массы полиэтилена вплоть до образования воскообразного продукта (опыты 3—11). Комбинация столь высокой скорости роста цепи и скорости передачи цепи является беспрецедентной в катализе полимеризации этилена металлоценовыми комплексами. Эффективная энергия активации полимеризации на диметильном производном мала и составляет около 17 кДж/моль (опыты 3—6). Коэффициенты полидисперсности небольшие и указывают на однородность активных центров, ответственных за образование низкомолекулярного продукта. Увеличение концентрации  $Al(i-Bu)_3$ , в отличие от действия систем на основе дихлоридных комплексов, приводит к пропорциональному уменьшению активности катализатора (опыты 4, 10), а также к уширению кривых молекулярно-массового распределения.

Независимость молекулярной массы полиэтилена от давления мономера (опыты 7—10) указывает на то, что основным каналом передачи цепи является перенос активного центра на мономер. Следствием интенсивной передачи на мономер является очень большое содержание концевых винильных групп в образцах полиэтилена: практически, каждая макромолекула имеет концевую винильную группу. Высоконапряженный комплекс в таких системах сохраняет способность к ревинд-

рению образующихся  $\alpha$ -олефинов, что выражается в высоком содержании разветвлений в полимерной цепи. На рис. 3 показан фрагмент спектра ЯМР  $^{13}C$  низкомолекулярного полиэтилена, полученного на тройной системе с диметильным прекатализатором. Приведенные на рисунке отнесения указывают на отсутствие метильных и этильных разветвлений и наличие только длинных (больше  $C_4$ ) разветвлений в цепи. В среднем одно разветвление приходится на 20—30 актов присоединения этилена, так что макромолекулы имеют Y-образный вид с концевыми винильными группами. Таким образом, в тройной каталитической системе акты передачи цепи и ревинднение образующегося  $\alpha$ -олефина выражены в значительно большей мере, чем при активации этого цирконоцена MAO (см. а, в на рис. 1). Следует еще раз подчеркнуть, что наблюдаемая совокупность свойств — высокая активность, чрезвычайно высокая скорость передачи цепи на мономер и эффективная способность к координации и внедрению  $\alpha$ -олефина — является уникальной для катализа металлоценовыми каталитическими системами и дает основание считать, что металл-углеродная связь в активном центре не стабилизирована взаимодействием с противоионом, а отсутствие противоиона создает катионному металл-алкильному комплексу благоприятные условия для протекания стерически затрудненных реакций.

Таблица 3

Показатели полимеризации этилена на тройной каталитической системе  $Me_2Si(Me_4Cp)N(t-Bu)ZrX_2/Al(i-Bu)_3/B1$  (B2)

№	Каталитическая система	$[Zr] \cdot 10^6$ , моль	Al/Zr	$T_n$ , °C	$p$ , атм	$A^*$	$M_w$	$M_w/M_n$
1	X = Cl, B1	2,7	260	30	11	287	>2000000	
2		2,9	260	70	11	206	1830000	
3	X = Me, B1	3,5	260	20	11	3883	2050	2,2
4		3,5	260	30	11	5120	2100	2,3
5		3,6	260	40	11	6440	2500	2,5
6		3,5	260	60	11	8833	2430	2,7
7		5,0	500	30	2	3590	1480	3,0
8		5,4	500	30	5	4818	2020	4,4
9		4,9	500	30	7,5	2838	1860	3,7
10		5,9	500	30	11	2615	1800	3,5
11		6,1	500	30	20	2241	1780	3,5
12	X = Me, B2	4,1	500	30	11	761	1950	4,8

\* Активность в кг полиэтилена/(моль Zr·ч·атм).



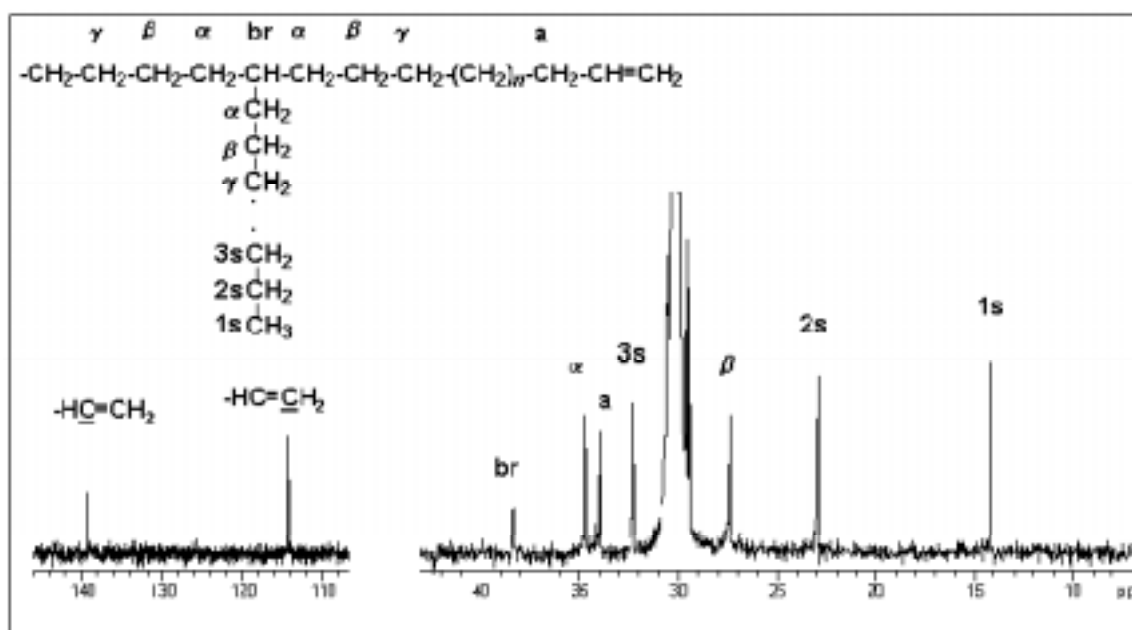


Рис. 3. Фрагменты спектра  $^{13}\text{C}$  ЯМР полиэтилена, полученного на каталитической системе  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{N}(\text{t-Bu})\text{ZrMe}_2/\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{B1}$  ( $\text{Al}/\text{Zr} = 500$ )

Условия полимеризации:  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , давление 11 атм.

Спектр снимали для образца в растворе  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$  с концентрацией полимера 10% (масс.) при  $130\text{ }^\circ\text{C}$

Мы полагаем, что активные центры в тройных каталитических системах на основе диметильных производных представляют собой лабильные металл-алкильные катионы, которые формируются по следующей схеме: образование нейтрального биядерного мостикового комплекса (аналогично комплексам с моноалкилмонохлоридным циркононом)  $\rightarrow$  образование катионного биядерного комплекса под действием бората и последующим равновесным вытеснением триалкилалюминия из гетероядерного комплекса этиленом или другим  $\alpha$ -олефином, накапливающимся в реакционной среде за счет реакции передачи цепи на мономер. Эффект пространственно затрудненного основания ( $\text{Ph}_2\text{NH}$ ), подтверждающий эти предположения, проанализирован в работе [60]. Конкурирующая олефину координация  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  или оснований, способных к более прочному связыванию с активным центром, стабилизирует последний и приводит к снижению его активности. Вероятно, значительное снижение активности каталитической системы с боратом **B2** объясняется именно этой причиной (опыты 10, 12 в табл. 3).

Очевидно, что активные центры, образующиеся в системе на основе диметильного производного металлоцена, существенным образом отличаются от активных центров, формирующихся из дихлоридного комплекса как под действием MAO, так и под действием комбинированного активатора. Являются ли они уникальными для пространственно открытого комплекса «напряженной геометрии»?

Эксперименты по полимеризации этилена на тройной каталитической системе с участием стериче-

ски более затрудненного, но тоже открытого, по сравнению с другими цирконоценами, мостикового (бисциклопентадиенил)цирконийдиметила показали те же закономерности (табл. 4). Как видно, замена хлоридных лигандов на метильные приводит к значительному росту активности катализатора и снижению молекулярной массы полиэтилена (опыты 1, 3—10), однако молекулярная масса продукта, полученного с участием этого цирконоцена, приблизительно на порядок выше, чем с участием пространственно наиболее открытого комплекса «напряженной геометрии». Повышение давления этилена не дало увеличения молекулярной массы полиэтилена (опыты 2—5). Реакция передачи цепи на мономер также является здесь реакцией, контролирующей степень полимеризации, по крайней мере, при низких температурах реакции. Однако стерические ограничения, более значительные, чем для первого комплекса, уменьшают эффективность процесса передачи на мономер.

Наряду с реакцией передачи цепи на мономер,  $\beta$ -атом водорода может участвовать в мономолекулярной реакции передачи цепи на металл и сопровождаться изомеризацией (схемы 6а, 6б) [61—63]. Реакция проявляется в возникновении *транс*-виниленовых групп (полоса  $965\text{ cm}^{-1}$ ) в макромолекулах, полученных на каталитической системе  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{B1}$  (рис. 4). Конкуренция за координацию на катионном активном центре  $\beta$ -атома водорода и  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  проявляется в уменьшении изомеризации с ростом мольного соотношения  $\text{Al}/\text{Zr}$  от 50 до 1000 (рис. 4, спектры 1, 2, 4). При соотношении  $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$  изомеризация не

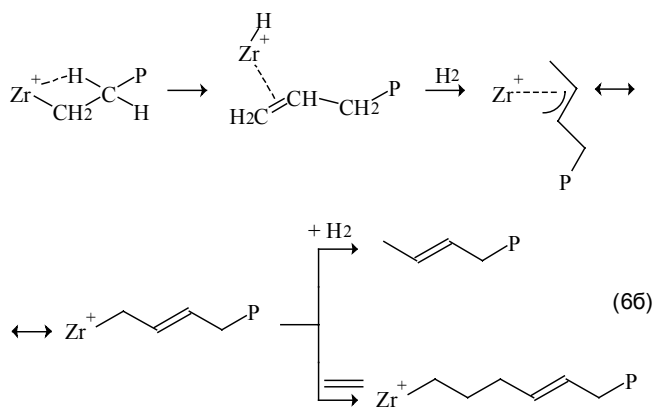
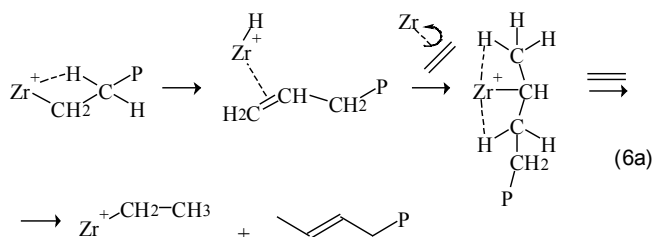
Показатели полимеризации этилена в толуоле  
тройной каталитической системой  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrX}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/(\text{B1}) (\text{B2})$ 

№	Каталитическая система	$[\text{Zr}] \cdot 10^6$ , моль	Al/Zr	$T_n$ , °C	$p$ , атм	$A^*$	$M_w$	$M_w/M_n$
1	X = Cl, <b>B1</b>	6,0	500	30	11	116	>2000000	
2	X = Me, <b>B1</b>	5,5	500	30	5	340	36400	2,7
3		5,7	500	30	11	2583	20200	3,3
4		5,9	500	30	15	1842	27000	2,8
5		5,4	500	30	20	1581	28000	2,8
6		8,6	50	30	11	2945	22000	2,2
7		8,6	100	30	11	2922	19400	2,4
8		8,5	250	30	11	2321	20000	2,3
9		8,8	1000	30	11	271	20100	2,2
10	X = Me, <b>B2</b>	14,6	250	30	11	1169	13000	4,3

Активность в кг полиэтилена/(моль Zr·ч·атм).

происходит, но при этом наблюдается значительное снижение активности каталитической системы (опыт 9, табл. 4). Одновременное снижение активности (опыты 8, 10) и интенсивности полосы  $965 \text{ см}^{-1}$  в два раза (спектры 2, 3) наблюдалось за счет координации  $\text{Me}_2\text{NPh}$  при использовании бора **B2**.

Исследование тройных каталитических систем с участием триизобутилалюминия показало, что для целого ряда комплексов этот компонент не может рассматриваться как диалкилирующий реагент или как пассивный реагент, очищающий реакционную среду от примесей влаги. Установлено активное участие  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  как в формировании активных центров, так и в их каталитическом действии. Проведенное исследование позволило



(P — полимерная цепь)

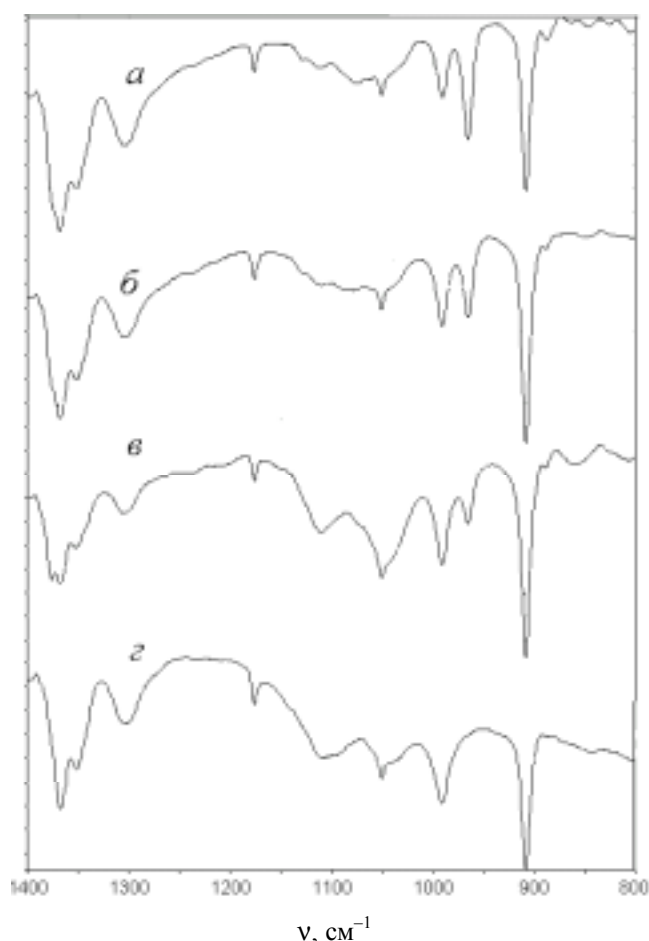


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров образцов полиэтилена, полученных на каталитических системах  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{B1}$  (а, б, в) и  $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{B2}$  (г)

Al/Zr : 50 (а), 250 (б, в), 1000 (г); Zr/B = 1.  
Условия полимеризации: 30 °C, давление 11 атм

выявить ряд новых гомогенных каталитических систем с участием  $Al(i-Bu)_3$ : стерически открытые диметилированные цирконоцены, эффективные в синтезе низкомолекулярного разветвленного полиэтилена [60, 64] и сополимеризации этилена со стиролом [65], 2-замещенные бис-инденильные цирконоцены, эффективные в синтезе полиэтилена и полипропилена при активации  $Al(i-Bu)_3$  [55, 56], а также позволило обнаружить возможность модификации стереодействия активных центров в полимеризации пропилена [55]. Выявленные эффекты открывают новые возможности для целенаправленной модификации каталитического действия металлоценовых систем (активность, стабильность, стереоспецифическое действие) с использованием слабых оснований и кислот Льюиса.

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-32243).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Jordan R.F. Adv. Organomet. Chem., 1991, v. 32, № 1, p. 325.
- Brintzinger H.-H., Fischer D., Mьlhaupt R. e. a. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1995, v. 34, № 11, p. 1143—1170.
- Mashima K., Nakayama Y., Nakamura A. Adv. Polym. Sci., 1997, v. 133, p. 1—51.
- Kaminsky W. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, № 9, p. 1413—1418.
- J. Mol. Catal. A: Chem., 1998, v. 128 (special volume on metallocene and «single-site» olefin catalysts).
- Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations, Ed. W. Kaminsky. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
- Topics in Catalysis. Eds. T. J. Marks, J. C. Stevens, 1999, v. 7 (special volume on «Advances in Polymerization Catalysis. Catalysts and Processes»).
- Chem. Rev., 2000, v. 100. Ed. J. A. Gladysz (special issue on «Frontiers on Metal-Catalyzed Polymerization»).
- Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization. Catalysts for a new Millenium. Eds. R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Yestens. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- Bliemeister J., Hagendorf W., Harder A. e. a. Ziegler Catalysts, Ed. G. Fink, R. Mьlhaupt, H. H. Brintzinger. New-York-London-Paris: Springer, 1995, p. 57—82.
- Harlan C.J., Bott S.G., Barron A.R. J. Am. Chem. Soc., 1995, v. 117, № 24, p. 6465—6474.
- Chen E. Y.-X., Marks T. J. Chem. Rev., 2000, v. 100, № 4, p. 1391—1433.
- Talsi E.P., Semikolenova N.V., Panchenko V.N. e. a., J. Mol. Catal. A: Chem., 1999, v. 139, № 2—3, p. 131—137.
- Захаров В.А., Талзи Е.П., Захаров И.И. и др. Кинетика и катализ, 1999, т. 40, № 6, с. 926—941.
- Лапаян С.С., Фушман Э.А., Львовский В.Э. и др. Высокомолек. соедин., 2000, т. 42, № 6, с. 961—973.
- Eilersten J.L., Rytter E., Ystens M. Vibrational Spectroscopy, 2000, v. 24, № 2, p. 257—264.
- Евр. патент № 0277003, 1988.
- Евр. патент № 0277004, 1988.
- Yang X., Stern C.L., Marks T.J. J. Am. Chem. Soc., 1991, v. 113, № 9, p. 3623—3625.
- Евр. патент № 0427697, 1991.
- Патент США № 5599761, 1997.
- Bochmann M., Lancaster S. J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, v. 33, № 15—16, p. 1634—1637.
- Bochmann M. Topics in Catalysis, 1999, v. 7, № 1—4, p. 9—22.
- Tsai W.M., Chien J.C.W. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 1994, v. 32, № 1, p. 149—158.
- Chien J.C.W., Song W., Rausch M.D. Ibid., 1994, v. 32, № 12, p. 2387—2393.
- Chen Y.X., Rausch M.D., Chien J.C.W. Ibid., 1995, v. 33, № 13, p. 2093—2108.
- Kim I., Zhou J.M. Ibid., 1999, v. 37, № 8, p. 1071—1082.
- Naga N., Mizunuma K. Polymer, 1998, v. 39, № 21, p. 5059—5067.
- Liu S., Yu G., Huang B. J. Appl. Polym. Sci., 1997, v. 66, № 9, p. 1715—1720.
- Kim I., Zhou J.M. Ibid., 2000, v. 75, № 6, p. 843—855.
- Cuenca T., Galakhov M., Jimenez G. e. a. J. Organomet. Chem., 1997, v. 543, № 1—2, p. 209—215.
- Beck S., Brintzinger H.H. Inorg. Chim. Acta., 1998, v. 270, № 1—2, p. 376—381.
- Kim I., Choi C.S. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 1999, v. 37, № 10, p. 1523—1539.
- Tritto I., Zucchi D., Destro M. e. a. J. Mol. Catal. A: Chem., 2000, v. 160, № 1, p. 107—114.
- Tritto I., Sacchi M.C., Locatelli P., Li S.X. Macromol. Symposia, 1995, v. 89, p. 289—298.
- Евр. патент № 0612768, 1994.
- Патент США № 5883202, 1999.
- Патент США № 5907021, 1999.
- Kleinschmidt R., Leek Y., Reffke M., Fink G. J. Mol. Catal. A: Chem., 1999, v. 148, № 1—2, p. 29—41.
- Luft G., Dyroff R.A., Gutz C. e. a. Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Ed. W. Kaminsky. Berlin: Springer, 1999, p. 651—657.
- Бравая Н.М., Стрелец В.В., Джабиева З.М. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1998, № 8, с. 1535—1541.
- Хруц Н.Е., Дьячковский Ф.С., Марьин В.П., Бравая Н.М. Кинетика и катализ, 1997, т. 38, № 3, с. 382—386.
- Khrushch N.E., Bravaya N.M. J. Mol. Catal. A: Chem., 2000, v. 156, № 1—2, p. 69—78.
- Лукова Г.В., Бабкина О.Н., Баженова Т.А. и др. Изв. АН. Сер. хим., 2000, № 1, с. 59—62.
- Babkina O.N., Bravaya N.M., Dyachkovskii F.S. Polymery, 1997, v. 42, № 10, p. 630—633.
- Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Bravaya N.M. Polymery, 2001, v. 46, № 6, p. 390—392.

47. Зефирова А.К., Шилов А.Е. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 3, с. 599—602.
48. Шилов А.Е., Шилова А.К., Бобков Б.Н. Высокомолек. соедин., 1962, т. 4, № 11, с. 1688—1695.
49. Sinn H., Kolk E. J. Organomet. Chem., 1966, v. 6, № 4, p. 373—382.
50. Schrock R.R., Parshall G.W. Chem. Rev., 1976, v. 76, № 2, p. 243—268.
51. Huang Y.H., Yu Q., Zhu S. e. a. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 1999, v. 37, № 10, p. 1465—1472.
52. Cam D., Sartori F. Macromol. Chem. Phys., 1994, v. 195, № 8, p. 2817—2826.
53. Siedle A.R., Newmark R.A., Lamanna W.M., Schroepfer J.N. Polyhedron, 1990, v. 9, № , p. 301.
54. Lieber S., Brintzinger H.-H. Macromolecules, 2000, v. 33, № 25, p. 9192—9199.
55. Panin A.N., Dzhabieva Z.M., Nedorezova P.M. e. a. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 2001, v. 39, № 11, p. 1915—1930.
56. Бабкина О.Н., Бравая Н.М., Недорезова П.М. и др. Кинетика и катализ (в печати).
57. Панин А.Н., Бабкина О.Н., Бравая Н.М. Изв. АН. Сер. хим., 2000, № 2, с. 301—307.
58. Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Karpova N.D. Polymery, 2001, v. 46, № 6, p. 395—400.
59. Henrici-Olive G., Olive S. Angew. Chem., 1971, Bd. 83, № 4, S. 121—132.
60. Panin A.N., Sukhova T.A., Bravaya N.M. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 2001, v. 39, № 11, p. 1901—1914.
61. Thorshaug K., Rytter E., Ystenes M. Macromol. Rapid Commun., 1997, v. 18, № 8, p. 715—722.
62. Busico V., Caporaso L., Cipullo R. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1996, v. 118, № 8, p. 2105—2106.
63. Resconi L., Camurati I., Sudmeijer O. Topics in Catalysis, 1999, v. 7, № 1—4, p. 145—163.
64. Панин А.Н., Дубникова И.Л., Бравая Н.М. Изв. АН. Сер. хим., 2000, № 7, с. 1189—1198.
65. Sukhova T.A., Panin A.N., Babkina O.N., Bravaya N.M. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1999, v. 37, № 8, p. 1083—1093.