

УДК 542.91:541.49+541.64:66.095.264.3-036.742

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЛКОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА(IV) ДЛЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ГЕКСЕНА-1

© 2020 г. В. А. Тускаев^{1,2,*}, С. Ч. Гагиева¹, А. С. Лядов³, Д. А. Курмаев¹, Г. Г. Никифорова²,
В. Г. Васильев², С. В. Зубкевич¹, Д. Сарачено⁵, А. И. Сизов¹, В. И. Привалов⁴, Б. М. Бульчев¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991 Россия

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

⁵Высший химический колледж РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: tuskaev@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.11.2019 г.

После доработки 01.03.2020 г.

Принята к публикации 11.03.2020 г.

Исследована каталитическая активность бис-(изопропокси)титановых(4+) комплексов с 1,2-диолатными лигандами, активированных хлоридами алкилалюминия и дибутилмагнием, в сополимеризации этилена и гексена-1. Изучено влияние структуры прекатализатора и состава алюминийорганического активатора на каталитическую активность, включение гексена-1 и микроструктуру сополимеров. Полученные сополимеры охарактеризованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), гель-проникающей хроматографии и ¹³С ЯМР. Комплексы с перфторфенильными заместителями были наиболее активными в данной серии и обеспечивали наибольшую степень включения сомономера. Замена Et₂AlCl на Et₃Al₂Cl₂ приводит к значительному снижению как производительности, так и включения гексена-1 в сополимер. Исследованы механические свойства полученных сополимеров.

Ключевые слова: соединения титана, лиганды ОО-типа, этилен, гексен-1, сополимеризация

DOI: 10.31857/S0028242120040140

Сополимеры этилена с высшими олефинами, в особенности, линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE, ПЭНП) и термопластичные эластомеры, играют важную роль в промышленности в силу высокой прочности и низкой плотности получаемых из них материалов, а также экономической эффективности производства [1]. Несмотря на успешное использование в промышленном производстве полимерных материалов классических катализаторов Циглера–Натты, все большее применение стали находить металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы [2]. При этом значительные усилия были направлены на поиск новых, более эффективных постметаллоценовых катализаторов для синтеза сополимеров с требуемыми свойствами. Применение комплексов переходных металлов с феноксииминными (FI) [3], тиобис(фенолятными) [4], дитиобис(фенолятными) [5], иминопиррольными [6], 2-имино- и 2,6-бис-(имино)-пиридильными лигандами [7] в качестве катализаторов сополимеризации всесторонне освещено в цитированных обзорах.

В большой группе постметаллоценовых катализаторов, комплексы переходных металлов, стабилизированные алкоксидными лигандами, являются, вероятно, наименее изученными. На рис. 1 приведены структуры этих комплексов, способных катализировать сополимеризацию этилена с олефинами. Так, диастереомеры циркониевых комплексов с аминотриолатными лигандами (соединения А, рис. 1) в присутствии активатора – метилалюмоксана (MAO) катализируют сополимеризацию этилена и циклических олефинов. Активность каталитических систем не превышала 309 кг полимера/моль катализатора ч.; процент включения норборнена зависел от типа симметрии комплекса – до 40% для комплекса с С3-симметрией и до 25% для прекатализатора с псевдо-С₃-симметрией [8]. Фениламино-алкоксититановые комплексы (соединения В, рис. 1) в присутствии MAO также катализируют сополимеризацию этилена и норборнена; стерически менее нагруженный комплекс (R = Me) обеспечивает большее включение норборнена (до 43 мол. %), в сравнении

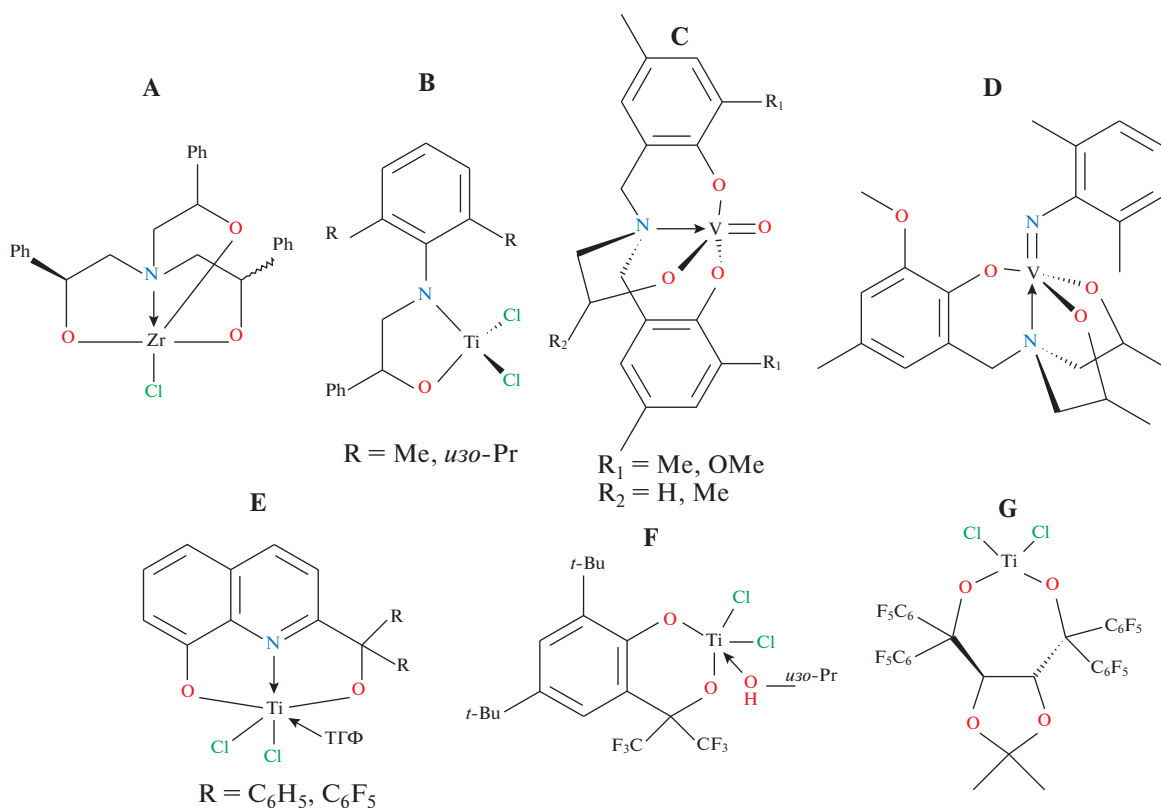


Рис. 1. Структуры комплексов переходных металлов с алкоксидными или феноксид-алкоксидными лигандами, способных катализировать сополимеризацию этилена с различными олефинами.

с изопропильным аналогом [9]. Ряд комплексов ванадия(5+) (соединения **C** и **D**, рис. 1), с тетрадентатными бис-феноламиноспиртовыми или фениламинодиольными лигандами в присутствии Et₂AlCl катализируют полимеризацию этилена и его сополимеризацию с норборненом [10]. Комплекс дихлорида титана с 2-(α,α -дифенилгидроксиметил)-8-гидроксихинолином (соединение **E**, рис. 1), активированный смесью {3AlEt₂Cl/MgBu₂}, катализирует сополимеризацию этилена и 1-октена с активностью до 2040 кг/мольTi ч; степень включения сомономера достигает 10.4% [11].

Прекатализаторы с лигандным окружением, содержащим только донорные кислородные атомы, известны в меньшей степени. Комплекс дихлорида титана с феноксид-алкоксидным лигандом (соединение **F**, рис. 1) в присутствии MAO или бинарного сокатализатора {3AlEt₂Cl + Bu₂Mg} катализирует сополимеризацию этилена с гексен-1, октен-1 и децен-1 [12]. Титановые комплексы **G** с фторированным ТАДДОЛЬНЫМ лигандом в присутствии MAO катализируют получение стереоблочного высокомолекулярного этилен-пропиленового каучука с включением пропиленовых звеньев до 25 мол. % [13].

Ранее использовали титан-дихлоридные и титан-диалкоксидные комплексы с 1,4- и 1,2-дио-

латными лигандами для получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с низкой степенью переплетения макромолекул [14, 15]. В ряде случаев ди-(изопропоксо)-комплексы превосходили по активности дихлоридные аналоги, что, по-видимому, объясняется спецификой их активации смесями алкилалюминийхлоридов и дибутилмагния. В отсутствие магнийорганики, алкоксиды титана с алюминийорганическими соединениями являются катализаторами димеризации или олигомеризации олефинов [16–18]. В работе Л.А. Ришиной с соавт. показано, что добавление Bu₂Mg к смеси Ti(ОизоPr)₄ + Et₂AlCl формирует каталитическую систему, способную сополимеризовать этилен и гексен-1 [19].

Основная цель настоящей работы – изучение каталитической активности серии 1,2-диолатных алкоксотитановых комплексов в сополимеризации этилена и гексена-1, а также поиск закономерностей, связывающих структуру прекатализатора и состав активатора с продуктивностью каталитической системы и свойствами получаемого полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и кристаллические структуры алкоксотитановых комплексов Ti(4+) **1–6** (рис. 2) приведены в рабо-

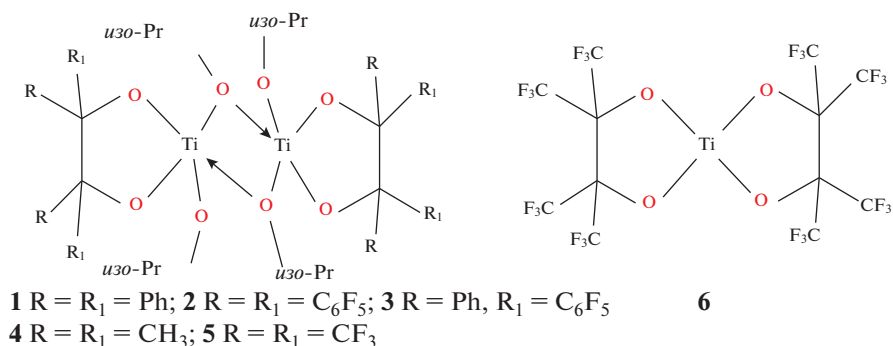


Рис. 2. Структуры комплексов титана(4+), использованных в настоящей работе.

те [15]. Аргон (“ос. ч.”) и этилен (Lindegas) подвергли финишной очистке пропусканием через колонки SuperClean™ GasFilters. Толуол (“х. ч.”) дополнительно очищали согласно известной методике [14]. Содержание воды в растворителях периодически проверяли кулонометрическим титрованием по Карлу—Фишеру при помощи аппарата Methrom 756 KF. Растворы диэтилалюминийхлорида, этилалюминийсесквихлорида и дибутилмагния в гептане использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C регистрировали на приборе “Bruker Avance-400”.

Сополимеризация этилена и гексена-1

Сополимеризацию осуществляли в стальном реакторе (Parr Instrument Co.) объемом 450 см³. Предварительно реактор вакуумировали в течение 1 ч при 90°C, охлаждали до 30°C, добавляли при перемешивании 100 мл толуола и 10 мл гексена-1, насыщали этиленом, вводили необходимое количество сокатализатора — {3Et₂AlCl + Bu₂Mg} или {1.5Et₃Al₂Cl₃ + Bu₂Mg} и перемешивали 5 мин. Полимеризацию начинали добавлением к реакционной смеси раствора прекатализатора в 1 мл толуола. Давление этилена — 0.17 МПа поддерживали постоянным на протяжении всего процесса. Полимеризацию прекращали стравливанием избыточного давления и добавлением в реактор 10%-ного раствора HCl в этиловом спирте. Полимерный продукт отфильтровывали, многократно промывали водой и спиртом, сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы.

Определение физико-химических свойств полученных полимеров

Калориметрические исследования проводили на калориметре DSC-822e (“Mettler-Toledo”) при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере аргона. Температуру плавления определяли по второму плавлению, так как на первое влияет механическая и термическая “история” образцов.

Молекулярно-массовые характеристики (M_w, M_n, ММР) полимеров изучали для растворов полимеров в 1,2,4-трихлорбензоле при 135°C методом ГПХ на приборе Waters GPCV-2000, снабженном двумя колонками (PLgel, 5μ и Mixed-C, 3007.5 мм) и рефрактометром. Скорость элюирования составляла 1 мл мин⁻¹.

Молекулярные массы полимеров определяли с использованием универсальной калибровочной зависимости относительно полистирольных стандартов: для полистирола K = 2.88 · 10⁻⁴, α = 0.64; для полиэтилена K = 6.14 · 10⁻⁴, α = 0.67.

¹³C ЯМР-спектры этилен-гексеновых сополимеров (~5 мас. % раствор в о-дихлорбензоле) регистрировали при 150°C на спектрометре Bruker Avance-400 при 10.613 МГц. Время релаксации составляло 15 с, количество сканирований варьировалось от 500 до 2000. Константы сополимеризации для этилена и гексена-1 были рассчитаны с использованием модели Маркова первого порядка по расчету экспериментальных определений триад по следующим уравнениям [20]:

$$r_H = \frac{(2[\text{HNN}] + [\text{HNE}]) \frac{X_e}{X_h}}{2[\text{EH}r_E] + [\text{HNE}]},$$

$$r_E = \frac{2[\text{EEE}] + [\text{EEN}]}{(2[\text{ENE}] + [\text{NEE}]) \frac{X_e}{X_h}},$$

где E — этилен, H — гексен-1, r_E, r_H — константы сополимеризации для этилена и гексена-1, X_e и X_h — концентрация этилена и гексена-1 в исходной смеси мономеров, моль/л.

Механические характеристики полученных пленок сополимеров измеряли на универсальной испытательной машине LLOYD Instruments LR. Скорость растяжения составляла 50 мм/мин. Образцы готовили методом прессования полимера под давлением 0.55 МПа при температуре выше температуры плавления на 10°C. В результате были

Таблица 1. Сополимеризация этилена и гексена-1 на комплексах 1–6^a

Опыт	Комплекс	Сокатализатор ^b	A ^c	Содержание гексена-1, моль % ^d	T _m ^e , °C	χ ^f , %	M _w , M _n ^g	M _w /M _n
1	1	Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg	2571	7.18	127.03	12.52	1.02 × 10 ⁵ 2.34 × 10 ⁴	4.34
2	1	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	1086	1.17	129.67	38.43	4.8 × 10 ⁵ 4.27 × 10 ⁴	13.56
3	2	Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg	4914	20.12	127.70	3.43	—	—
4	2	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	2714	13.29	127.74	5.96	—	—
5	3	Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg	4857	18.10	127.53	3.62	—	—
6	3	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	2143	8.42	125.53	10.26	—	—
7	4	Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg	3314	16.02	127.70	2.69	0.9 × 10 ⁵ 0.2 × 10 ⁴	5.59
8	4	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	1829	3.34	126.33	31.17	4.1 × 10 ⁵ 2.6 × 10 ⁴	15.75
9	5	Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg	2171	7.71	121.11	9.02	2.5 × 10 ⁵ 1.6 × 10 ⁴	15.63
10	5	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	1429	5.45	123.70	19.18	3.8 × 10 ⁵ 1.9 × 10 ⁴	20.0
11	6	Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg	1429	2.83	126.40	31.17	—	—
12	6	Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	1829	2.57	124.41	24.30	—	—

^a Сополимеризацию проводили в 100 мл толуола; количество катализатора 5 × 10⁻⁶ моль, давление этилена – 0.17 МПа, время – 30 мин, температура –30°C.

^b Молярное отношение [Al]/[Mg]/[Ti] = 300 : 100 : 1.

^c Активность, кг сополимер./моль Ti ч атм.

^d Определено по данным ¹³C ЯМР.

^e Определено по данным ДСК; второе плавление.

^f Степень кристалличности определяли по данным ДСК, χ = (ΔH_m/ΔH_m⁰) × 100%, где ΔH_m⁰ = 293.0 Дж/г [12].

^g Определено по данным ГПХ.

получены прозрачные пленки одинаковой толщины

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По методике работы [15] были синтезированы кристаллические структуры алкокси-комплексов Ti(4+) 1–6 (рис. 2):

В табл. 1 представлены наиболее значимые результаты изучения сополимеризации этилена и гексена-1. Все условия процесса сополимеризации – время, температура, давление этилена и молярные отношения Ti/Al/Mg были идентичны использованному для гомополимеризации этилена [15], что позволяет сравнивать особенности этих двух процессов. Для достижения более высокого уровня включения сомономера была использована достаточно высокая концентрация гексена-1 – 0.799 моль/л. Увеличение концентрации сомономера обычно сопровождается уменьшением концентрации этилена вблизи активного цен-

тра, что, в итоге, приводит к росту степени включения сомономера.

Все комплексы в присутствии бинарных сокатализаторов {3Et₂AlCl + Bu₂Mg} или {1.5Et₃Al₂Cl₃ + Bu₂Mg} проявляли умеренную или высокую активность в сополимеризации этилена с гексеном-1 (1086–4914 кг сополимер./моль Ti ч атм). Как видно из результатов, представленных в табл. 1, лигандное окружение оказывает существенное влияние на каталитическую активность комплексов, которая уменьшается в следующем порядке:

2 (R = Ph, R₁ = C₆F₅) > 3 (R = R₁ = C₆F₅) > 4 (R = R₁ = CH₃) > 1 (R = R₁ = Ph) > 5 (R = R₁ = CF₃) > 6 (R = R₁ = CF₃, спирокомплекс) при использовании активатора {3Et₂AlCl + Bu₂Mg}. Замена диэтилалюминийхлорида в составе бинарного активатора на этилалюминийсесквихлорид, обладающий большей льюисовой кислотностью, меняет эту последовательность: 2 > 3 > 4 = 6 > 5 > 1. Однако, в обоих случаях, комплексы 2 и 3 с перфторфенильными фрагментами проявили как макси-

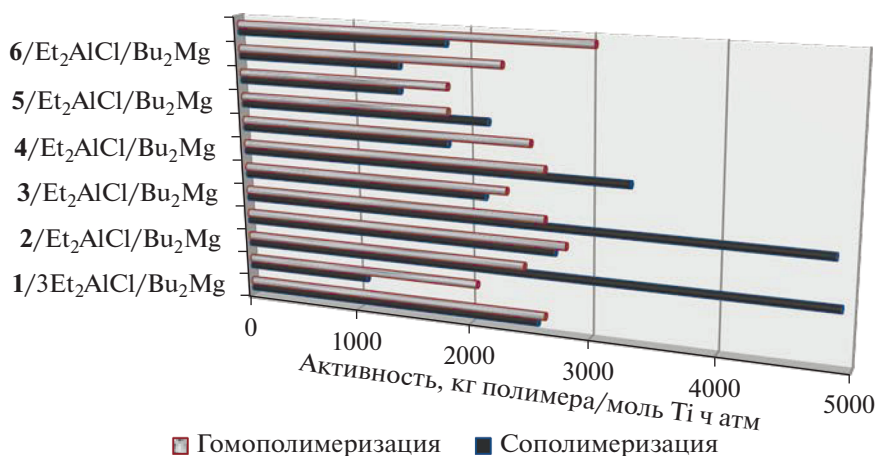


Рис. 3. Зависимость активности каталитических систем в гомополимеризации этилена (по данным работы [15]) и в сополимеризации этилена с гексеном-1 от состава каталитических систем.

мальную активность — 4914 и 4857 кг сополимер./моль Ti ч, так и наибольшую степень включения сомономера — гексена-1 (20.1 и 18.1%, соответственно). Для прекатализаторов **2** и **3** отчетливо проявился положительный эффект сомономера (продуктивность этих систем примерно в два раза превосходит показатели, зафиксированные в процессе гомополимеризации этилена [15]).

Комплексы **4–5** с алифатическими диольными лигандами показали заметно более низкую каталитическую активность по сравнению с комплексами **2–3**, содержащими перфторфенильные фрагменты. Интересно, что комплекс **4** с нефторированным лигандом, активированным Et₂AlCl, превзошел фторированный аналог **5** как по производительности, так и по включению гексена-1.

Замена Et₂AlCl на Et₃Al₂Cl₂ при прочих равных условиях полимеризации во всех случаях (кроме комплекса **6**) приводит к значительному снижению как производительности, так и включения гексена-1 (рис. 3, табл. 1). Тенденция Et₃Al₂Cl₂-содержащего активатора увеличивать молекулярную массу полимера, наблюдаемая ранее при полимеризации этилена [14, 15], также проявляется для этилен-гексеновых сополимеров (табл. 1, сравни опыты 1 и 2; 9 и 10).

Полученные сополимеры, которые варьируются от полукристаллических до аморфных, характеризуются относительно высокими значениями молекулярных масс (0.9–4.8 × 10⁵ Да) и широкими молекулярно-массовыми распределениями (M_w/M_n = 4.3–20.0). Для сравнения, молекулярная масса полиэтилена, полученного на этих катализаторах в одинаковых условиях, варьировалась в диапазоне 1.08–7.73 × 10⁶ [15]. На кривых ДСК сополимеров проявляется единственный пик в диапазоне 121.1–129.7°C, что значительно ниже температуры плавления гомополимеров (135–142°C [15]).

Заметной зависимости между степенью включения сомономера и температурой плавления не обнаружено. С ростом включения сомономера степень кристалличности уменьшается (рис. 4); такая зависимость типична [20].

Микроструктура этилен-гексеновых сополимеров оценивалась по распределению триад в ¹³C ЯМР-спектрах по методу, предложенному J.C. Randall с соавт. [21, 22], результаты приведены в табл. 2.

Поскольку свойства и технологические характеристики (например, пластическое и эластомерное поведение) олефиновых сополимеров сильно зависят не только от количества включенного сомономера, но и от распределения сомономерных звеньев вдоль главной цепи [23], были оценены константы сополимеризации для этилена и гексена-1 (табл. 2). Распределения сомономеров для сополимеров, полученных с использованием предкатализаторов **2–3** с перфторированными фрагментами и активированных Et₂AlCl, являются статистическими, так как произведение констант сополимеризации r_Er_H меньше 1 [24]. Напротив, для полимеров, полученных с комплексами **1, 4** и особенно со спиро-комплексом **6**, эти значения превышают единицу, что указывает на наличие длинных последовательностей звеньев этилена. Действительно, эти полимеры характеризуются высокими значениями кристалличности и температур плавления. В целом, для всех полимеров, полученных с использованием Et₂AlCl, значение r_E значительно ниже, чем при использовании Et₃Al₂Cl₂. По-видимому, это может объяснить более высокое включение сомономера при использовании активатора состава {3Et₂AlCl + Bu₂Mg}.

Для исследования механических характеристик синтезированных этилен-гексеновых сополимеров, были изготовлены прозрачные, одно-

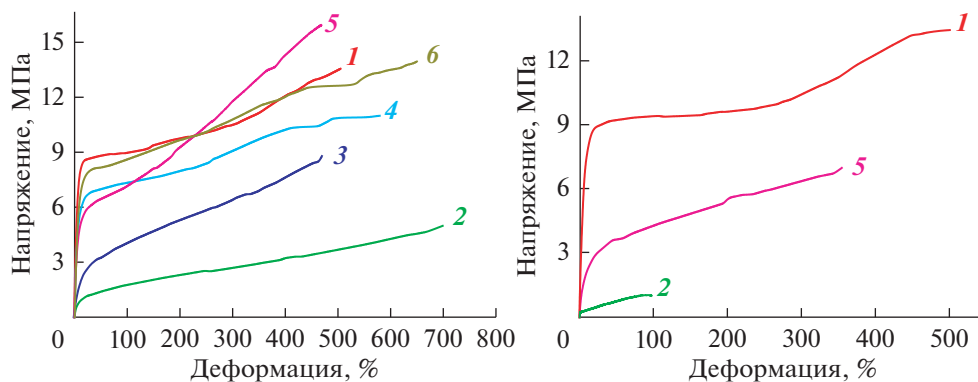


Рис. 4. Кривые напряжение–деформация для пленок из этилен-гексеновых сополимеров, полученных с использованием комплексов **1–6**, активированных $\{3Et_2AlCl + Bu_2Mg\}$ (слева) и $\{1.5Et_3Al_2Cl_3 + Bu_2Mg\}$ (справа).

родные по толщине пленки, результаты исследования механических характеристик которых приведены в табл. 3 и на рис. 4.

Деформация сополимеров с низким содержанием гексена типична для полукристаллических термопластов. С увеличением содержания сомомера (и уменьшением кристалличности) сополимеры проявляют меньшую устойчивость к деформации. Кривые напряжения–деформации для этих экспериментов показаны на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алкокси-титановые(4+) комплексы **1–6** с 1,2-диолатными лигандами при активации $\{3Et_2AlCl + Bu_2Mg\}$ или $\{1.5Et_3Al_2Cl_3 + Bu_2Mg\}$ проявляют

умеренную или высокую активность в сополимеризации этилена и гексена-1, образуя достаточно высокомолекулярные сополимеры со степенью включения гексена в пределах 1.17–20.12%. В отличие от высокоактивных бис-феноксииминных титановых комплексов (катализаторы FI), которые требуют больших количеств дорогого активатора метилалюмоксана, комплексы **1–6** “работают” в присутствии обычных алюминийорганических и магнийорганических соединений.

Использование смеси $\{3Et_2AlCl + Bu_2Mg\}$ в качестве сокатализатора позволяет достичь более высоких значений активности и более высоких степеней включения сомомера по сравнению со смесью $\{1.5Et_3Al_2Cl_3 + Bu_2Mg\}$.

Таблица 2. Распределение триад в ¹³C ЯМР-спектрах этилен-гексеновых сополимеров^a

Опыт	E, %	H, %	Распределение триад, %						r _E	r _H	r _E r _H
			EEE	EEN	HEH	ENE	HNE	NNH			
1	0.928	0.072	0.752	0.147	0.029	0.062	0.001	0.015	24.34	0.06	1.51
2	0.988	0.012	0.939	0.042	0.007	0.023	0.001	0.001	87.16	0.02	1.39
3	0.799	0.201	0.412	0.296	0.092	0.126	0.063	0.012	8.16	0.07	0.56
4	0.867	0.133	0.597	0.212	0.058	0.088	0.008	0.037	14.48	0.11	1.62
5	0.819	0.181	0.448	0.285	0.087	0.119	0.041	0.021	9.02	0.07	0.67
6	0.915	0.085	0.709	0.172	0.035	0.073	0.006	0.006	19.97	0.03	0.59
7	0.839	0.160	0.365	0.388	0.086	0.155	0.001	0.105	6.39	0.17	1.09
8	0.967	0.033	0.872	0.080	0.015	0.029	0.009	0.001	46.22	0.04	1.89
9	0.923	0.077	0.713	0.173	0.037	0.077	0.001	0.011	19.54	0.04	0.73
10	0.946	0.055	0.803	0.121	0.022	0.049	0.001	0.019	31.50	0.09	3.11
11	0.972	0.028	0.890	0.067	0.015	0.023	0.001	0.011	44.18	0.12	5.41
12	0.974	0.026	0.872	0.087	0.015	0.026	0.001	0.023	52.62	0.22	11.68

^a Нумерация соответствует табл. 1.

Таблица 3. Механические характеристики пленок из этилен-гексеновых сополимеров

Опыт	Каталитическая система	ϵ , %	σ , МПа	Опыт	Каталитическая система	ϵ , %	σ , МПа
1	1/Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg	500	11	8	4/Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	580	11
2	1/Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	500	13	9	5/Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg	340	7
3	2/Et ₂ AlCl/Bu ₂ Mg	100	1	10	5/Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	470	16
4	2/Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	700	5	12	6/Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	650	14
6	3/Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /Bu ₂ Mg	470	9				

^a Нумерация опытов соответствует табл. 1.

Комплексы с перфторфенильными заместителями **2–3** проявляют более высокую активность и позволяют достичь более высоких степеней включения сомономеров. Распределения сомономеров для сополимеров, полученных с этими комплексами, являются статистическими.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00375). Синтез комплексов **5** и **6** выполнен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00312). Исследования методом ДСК проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тускаев Владислав Алиханович, к.фарм.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7182-462X>

Гагиева Светлана Черменовна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4654-9974>

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

Курмаев Дмитрий Альбертович, ORCID: <https://onsrcid.org/0000-0002-6462-8230>

Зубкевич Сергей Вадимович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5371-0901>

Сарачено Даниэле, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3290-1597>

Сизов Александр Ильич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8655-675X>

Булычев Борис Михайлович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3999-3137>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galli P., Vecelli, G. // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 396.
2. Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 9722. <https://doi.org/10.1002/anie.201400799>
3. Makio H., Terao H., Iwashita A., Fujita T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 2363. Janas Z. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 2227.
4. Nakata N., Toda T., Ishii A. // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 1597.
5. Mashima K., Tsurugi H. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 4414.
6. Budagumpi S., Kim K.-H., Kim I. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 2785.
7. Padmanabhan S., Vijayakrishna K., Mani R. // Polym. Bull. 2010. V. 65. P. 13.
8. Vijayakrishna K., Sundararajan G. // Polymer. 2006. V. 47. P. 8289.
9. Wu J.-Q., Mu J.S., Zhang S.-W., Li Y.-S. // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 2010. V. 48. P. 1122.
10. Kolosov N.A., Tuskaev V.A., Gagieva S.C., Fedyanin I.V., Khrustalev V.N., Polyakova O.V., Bulychev B.M. // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 266.
11. Rishina L.A., Lalayan S.S., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Shchegolikhin A.N., Shashkin D.P., Kissin Y.V. // J. Res. Updates in Polym. Sci. 2014. V. 3. P. 216.
12. Rishina L.A., Galashina N.M., Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Bulychev B.M., Belokon' Yu.N. // Polym. Sci. Ser. A. 2008. V. 50. P. 110.
13. Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Fedyanin I.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Nikiforova G.G., Afanas'ev E.S., Zubkevich S.V., Kurmaev D.A., Kolosov N.A., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Sizov A.I., Bulychev B.M. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 89.
14. Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Kurmaev D.A., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Mikhaylik E.S., Golubev E.K., Buzin M.I., Zubkevich S.V., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G.,

- Bulychev B.M., Magomedov K.F.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 877. P. 85.
15. *Skupiňska J.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 613.
16. *Illai S.M., Ravindranathan M., Sivaram S.* // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 353.
17. *Cazaux J.-B., Braunstein P., Magna L., Saussine L., Olivier-Bourbigou H.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 2942.
18. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Lalayan S.S., Krasheninikov V.G., Perepelitsina E.O., Medintseva T.I.* // Polym. Sci. Ser. B. 2016. V. 58. P. 152.
19. *Kiesewetter E.T., Waymouth R.M.* // Macromolecules 2013. V. 46. P. 2569.
20. *Quijada R., Scipioni R.B., Mauler R.S., Galland G.B., Miranda M.S.L.* // Polym. Bull. 1995. V. 35. P. 299.
21. *Hsieh E.T., Randall J.C.* // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1402.
22. *Randall J.C.* // J. Macromol. Sci. Part C. Polym. Rev. 1989. V. 29. P. 201.
23. *Yu T.C.* // Polym. Engin. Sci. 2001. V. 41. P. 656–671.
24. *Galimberti M., Piemontesi F., Fusco O., Camurati I., Destro M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 3409.