УДК 542.91:541.49+541.64:66.095.264.3-036.742

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Тi⁺⁴, Zr⁺⁴ и V⁺⁵ С САЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2020 г. С. Ч. Гагиева^{1, *}, В. А. Тускаев^{1, 2}, А. С. Лядов³, Р. У. Таказова², Б. М. Булычев¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

 ²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991 Россия
³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия
*E-mail: sgagieva@yandex.ru Поступила в редакцию 12.11.2019 г. После доработки 15.11.2019 г. Принята к публикации 18.11.2019 г.

Получены и охарактеризованы координационные соединения титана(IV), циркония (IV) и ванадия(V) с хиральными саленовыми лигандами и изучена их каталитическая активность в реакции полимеризации этилена. Показано, что в присутствии сокатализатора полиметилалюмоксана (MAO) активность каталитической системы, содержащей титан, достигает 944 кг ПЭ моль (Ti)⁻¹ ч⁻¹, и приводит к получению сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Ключевые слова: соединения титана, циркония и ванадия, саленовые лиганды, полимеризация этилена, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, олефины, алюминийорганические соединения **DOI:** 10.31857/S0028242120030053

введение

Полиолефины представляют собой самую большую группу полимерных материалов, объем мирового производства оценивается в 140 млн т в год и имеет устойчивую тенденцию к росту. В этой группе полимеров львиная доля приходится на полиэтилен (порядка 100 млн т в год), что, объясняется доступностью мономера — этилена, основного нефтехимического процесса в мире. Перспективной разновидностью полиэтилена (ПЭ) является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), характеризующийся молекулярной массй от 1 до 10 млн г/моль и обладающий уникальным комплексом свойств. Известно что, если провести синтез СВМПЭ в суспензионном режиме с использованием специфических катализаторов, в частности постметаллоценовых, то в ряде случаев удается с высоким выходом получить насцентный реакторный порошок, морфология которого близка к морфологии монокристальных матов ПЭ. Для материалов такого типа возможна реализация непрерывного способа безрастворного твердофазного формования сверхвысокопрочных (разрывная прочность выше 2.5 ГПа) и сверхвысокомодульных (модуль упругости выше 150 ГПа) ориентированных нитей и волокон [1, 2]. СВМПЭ может быть получен в присутствии катализаторов на основе комплексов переходных металлов с саленовыми лигандами.

Салены – продукты конденсации салициловых альдегидов с различными, в том числе и хиральными, диаминами, являются одной из наиболее изученных групп органических лигандов. К очевидным преимуществам саленовых лигандов перед их другими типами можно отнести простоту синтеза, относительную устойчивость к нуклеофильным реагентам, легкость изменения геометрии и электронных характеристик, диктуемые необходимостью изменения свойств металлического центра, например при использовании саленовых комплексов в каталитических реакциях. Действительно, эти соединения широко используются в асимметрическом синтезе для катализа реакций Анри, Нозаки-Хияма-Киши, Байера-Виллигера, процессов циклоприсоединения, полимеризации с раскрытием цикла, активации СН-связи присоединения нуклеофилов к непредельным карбонильным соединениям [3, 4]. Примеры использования комплексов металлов 4 группы с саленовыми лигандами в качестве катализаторов полимеризации этилена, как ни странно, довольно редки (рис. 1). Так известно, что активность систем на основе титандихлоридных саленовых комплексов типа А (рис. 1) И



Рис. 1. Примеры комплексов с саленовыми и салфеновыми лигандами, активных в олиго- и полимеризации этилена.

полиметалалюмоксана (MAO) или Et₂AlCl невелика и изменяется в прелелах 30-88 кг ПЭ моль $(Ti)^{-1} y^{-1}$. При нанесении комплексов на магнийсодержащий носитель состава Mg- $Cl_2(THF)_{0.32}(Et_2AlCl)_{0.36}$ активность возрастает до 412 кг ПЭ моль (Ti)⁻¹ ч⁻¹ [5]. Саленовые комплексы циркония, активированные Et₂AlCl, олигомеризуют этилен с образованием продуктов С₄-С₁₀ и хорошей селективностью по линейным α-олефинам (ЛАО), значение ТОF достигает 4.93 × 10⁴ ч⁻¹ [6]. Комплексы с салфеновыми лигандами (тип В. рис. 1) в присутствии МАО катализируют полимеризацию этилена с активностью до 21.5 кг ПЭ моль (Zr)⁻¹ ч⁻¹ [7].

Возможно, что дефицит интереса к этим соединениям обусловлен не только относительно низкой активностью систем, но и устоявшейся точкой зрения на то, что трансоидное расположение галогенов в саленовых прекатализаторах не благоприятствует формированию устойчивых каталитически активных частиц катионной природы [8]. Однако, как показывают литературные данные, потенциал саленовых комплексов в качестве прекатализаторов полимеризации этилена и α-олефинов далеко не исчерпан. Так, авторами работы [9] установлено, что активность циркониевых комплексов (тип С, рис. 1) увеличивается как с ростом длины углеродного линкера, достигая максимума при n = 6, так и с увеличением объема заместителя в орто-положении к фенольному гидроксилу. Увеличение температуры реакции полимеризации до 75°С приводит к резкому росту активности системы, достигая для прекатализатора C (R = адамантил, n = 6) невообразимого значения — 103800 кг ПЭ моль (Zr)⁻¹ ч⁻¹ [9]. В ряде случаев на этих системах был получен высокомолекулярный или сверхвысокомолекулярный ПЭ с широким ММР.

Цель работы заключалась в получении новых координационных соединений металлов 4 и 5 групп с саленовыми лигандами и изучении их каталитической активности в реакции полимеризации этилена в присутствии МАО при варьировании условий проведения каталитического процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексных соединений

Синтез комплексов проводили в атмосфере сухого аргона и в абсолютированных растворителях. Дихлорметан, толуол, гексан и этилацетат (все "х. ч.") дополнительно очищали согласно известной методике [10]. Раствор полиметилалюмоксана в толуоле, TiCl₄, VOCl₃ ("Aldrich") использовали без дополнительной очистки. Спектры ЯМР ¹H, ¹³С регистрировали на приборах "Bruker WP-300" и "Bruker AMX-400". Рентгенофлуоресцентный анализ выполняли на приборе "VRA-30" ("CarlZeiss"). Калориметрические исследования проводили на калориметре DSC-822e ("Mettler-Toledo") при скорости нагрева 10 град мин⁻¹ на воздухе.

Хиральные тетрадентатные саленовые лиганды синтезировали взаимодействием соответствующих салициловых альдегидов с циклогександиамином в толуоле в присутствии *n*-тоуолсульфокислоты и дальнейшей кристаллизации полученных веществ 1L [11], 2L [12, 14], 3L [13]. Свойства полученных соединений полностью соответствовали литературным данным.

Лиганд 1L, $[a]_0^{25} - 359^\circ$ (c = 1, CHC1₃) [лит. [53]

 $[a]_D^{25}$ –359.5° (*c* = 1, CHCl₃)]. Найдено: С, 74.69; Н, 6.97; N, 8.32, . Для C₂₀H₂₂N₂O₂ вычислено, %: C, 74.51; H, 6.88; N, 8.69. Спектр 'Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.69–1.90 (m, 8H), 3.21–3.40 (t, 2H), 6.93–7.35 (br, 8H), 8.20 (s, 2H, CH=N), 13.6 (s, 2H, OH).

Лиганд 2L, $T_{пл}$ 63–64°С $[ct]_D^{25}[-250^\circ (c = 1, CHCl_3)$. Найдено, %: C, 79.01; H, 9.91; N, 5.10. Для $C_{36}H_{54}N_2O_2$ вычислено, %: C, 79.07; H, 9.95; N, 5.12. Спектр ¹Н ЯМР (CDCl_3, м.д.): 1.20–1.42 (m, 36H), 3.26 (s, 2H), 3.66 (m, 6H), 6.78–6.88 (m, 4H), 8.22 (s, 2H, CH=N), 13.21 (s, 2H, OH).

НЕФТЕХИМИЯ

Лиганд 3L, $[a]_D^{25} - 288^\circ$ (c = 1, CHC1₃). Найдено, %: C, 80.96; H, 6.33; N, 5.86. Для $C_{32}H_{30}N_2O_2$ вычислено, %: C, 80.98; H, 6.37; N, 5.90. Спектр ¹Н ЯМР (CDC1₃): 2.21–2.45 (m, 8H), 3.47–3.50 (m, 2H), 7.51–8.24 (m, 18H, Ar), 12.2 (s, 2H).

Синтез комплексов осуществляли по следующей методике:

Комплекс 1. В пробирку Шленка, заполненную аргоном, поместили раствор лиганда 1L (0.32 г, 1 ммоль) в толуоле (10 мл), при перемешивании добавляли 0.23 г (1 ммоль) TiCl₂(OiPr)₂ и перемешивали 20 ч. Затем раствор упарили в вакууме и полученное кристаллическое вещество перекристаллизовали из смеси толуол-гексан (1:1). Выход 0.38 г (87%). *Т*_{пл} 250–300°С; [а]²¹ D + 390 (c=0.033, CHCl₃). Найдено, %: C, 54.67; H, 4.53; N, 6.32; Cl, 16.10; Ti, 10.86. Для C₂₀H₂₀Cl₂N₂O₂Ti (438) вычислено, %: C, 54.70; H, 4.59; N, 6.38; Cl, 16.15; Ti, 10.90. ИК: v_{max} (Nujol) см⁻¹, 1618 s, 1583 m и 1560 m; Спектр ¹Н ЯМР (CDCI₃, м.д.): 1.72–1.88 (m, 8H), 3.32–3.41 (t, 2H), 6.98–7.40 (br, 8H), 8.14 (s, 2H, CH=N). Спектр ¹³С ЯМР (CDC1₃): 24.1, 28.4, 29.8, 35.4, 122.2, 126.2, 133.5, 133.7, 137.6, 160.2, 161.7.

Комплекс 2. В пробирку Шленка, заполненную аргоном, поместили раствор лигана 2L (0.55 г, 1 ммоль) в толуоле (10 мл), при перемешивании добавляли 0.23 г (1 ммоль) TiCl₂(OiPr)₂ и перемешивали 20 ч. Затем раствор упарили в вакууме и полученное кристаллическое вещество перекристаллизовали из гексана. Выход 0.56 г (84%); найдено, %: C, 65.10; H, 7.85; N, 4.17; Cl, 10.65; Ti, 7.19. Для C₃₆H₅₂Cl₂N₂O₂Ti (662) вычислено, %: C, 65.16; H, 7.90; N, 4.22; Cl, 10.69; Ti, 7.21. ИК: v_{max} (Nujol) см⁻¹, 1618, 1583 и 1560; Спектр ¹HЯМР (CDCI₃, м.д.): 1.29–1.47 (m, 36H), 3.36 (s, 2H), 3.78 (m, 6H), 6.90–7.21 (m, 4H), 8.15 (s, 2H, CH=N).

Комплекс 3. В пробирку Шленка, заполненную аргоном, поместили раствор лиганда 3L (0.47 г, 1 ммоль) в толуоле (10 мл), при перемешивании добавляли 0.23 г (1 ммоль) TiCl₂(OiPr)₂ и перемешивали 20 ч. Затем раствор упарили в вакууме и полученное кристаллическое вещество перекристаллизовали из толуола. Выход 0.41 (69%); Найдено, %: C, 64.92; H, 4.70; N, 4.70; Cl, 11.91; Ti, 8.03. Для $C_{32}H_{28}Cl_2N_2O_2Ti$ (590) вычислено, %: C, 64.99; H, 4.77; N, 4.74; Cl, 11.99; Ti, 8.09. ИК: v_{max} (Nujol) см⁻¹, 1620, 490, 547. Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 2.43–2.55 (m, 8H), 3.41–3.59 (m, 2H), 7.36–7.98 (m, 18H, Ar).

Комплекс 4. В пробирку Шленка, заполненную аргоном, поместили раствор лиганда 2L (0.55 г, 1 ммоль) в толуоле (10 мл), при перемешивании добавляли 0.38 г (1 ммоль) $ZrCl_4 2THF$ и перемешивали при нагревании 24 ч. Затем раствор упарили в вакууме и полученное кристаллическое ве-

НЕФТЕХИМИЯ том 60 № 3 2020

щество перекристаллизовали из смеси толуол : гексан (2 : 1). Выход 0.61 г (87%). Найдено, %: C, 61.13; H, 7.36; N, 3.92; Cl, 9.97; Zr, 12.85. Для $C_{36}H_{52}Cl_2N_2O_2TiZr$ (704) вычислено, %: C, 61.16; H, 7.41; N, 3.96; Cl, 10.03; Zr, 12.90.

ИК: v_{max} (Nujol) см⁻¹, 1623, 1589, 1562. Спектр ¹Н ЯМР (CDC1₃, м.д.): 1.32–1.40 (m, 36H), 3.31 (s, 2H), 3.62 (m, 6H), 6.99–7.30 (m, 4H), 8.11 (s, 2H, CH=N).

Комплекс 5. В пробирку Шленка, заполненную аргоном, поместили раствор лиганда 2L (0.55 г, 1 ммоль) в толуоле (10 мл), при перемешивании добавляли 0.12 г (1 ммоль) VOCl₃ и перемешивании 20 ч. Затем раствор упарили в вакууме и полученное кристаллическое вещество перекристаллизовали из гексана. Выход 0.56 г (84%). Найдено, %: С, 66.75; H, 8.05; N, 4.28; Cl, 5.42; V, 7.80. Для $C_{36}H_{52}ClN_2O_3V$ (646) вычислено, %: С, 66.81; H, 8.10; N, 4.33; Cl, 5.48; V, 7.87. ИК: v_{max} (Nujol) см⁻¹, 1628, 1583, 1560; 995. Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃, м.д.): 1.49–1.52 (m, 36H), 3.42 (s, 2H), 3.81(m, 6H), 6.65–7.17 (m, 4H), 8.11(s, 2H, CH=N).

Процесс осуществляли в толуоле в стеклянном реакторе объемом 100 мл при давлении этилена 2 атм. Предварительно реактор откачивали в течение 1 ч при 90°С (до 5 × 10^{-3} атм), охлаждали до ~20°С, добавляли при перемешивании 60 мл гептана, 6 × 10⁻⁴ молей триизобутилалюминия (ТИБА, санирующая и активирующая добавка) и этилен. Полимеризацию начинали через 15-20 мин после окончания подготовительных операций, разбивая в реакторе стеклянную ампулу с заранее приготовленным катализатором, и прекращали ее введением в реактор 10%-ного раствора HCl в этиловом спирте. Полимерный продукт отфильтровывали, многократно промывали водой и спиртом, сушили в вакууме при 50-60°С до постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики (M_w, M_n, MMP) ПЭ измеряли для растворов полимеров в 1,2-дихлорбензоле при 135°С методом гельпроникающей хроматографии на приборе Waters 150-С, снабженном линейной HT-µ-styragel колонкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лиганды, использованные в работе, получены взаимодействием салициловых альдегидов с циклогександиамином [11–14]. Взаимодействием L,L-бис-салицилиденциклогександиаминов с галогенидами титана(IV), циркония(IV) и ванадия(V) получены комплексы, представленные на схеме 1.



Схема 1. Синтез комплексов металлов 4 и 5 групп с лигандами ONNO-типа.

Исследование состава, строения и свойств исходных веществ и продуктов реакции, проведено методами элементного анализа, КР-, ИК- и ЯМР-спектроскопии. В присутствии воды и органических оснований или щелочи комплексы разлагаются с выделением исходного лиганда и образованием TiO₂.

По данным ¹Н ЯМР комплексы 1–5 в хлороформе находятся в виде мономерных частиц с симметрией С2. Так, для комплексов 2, 4 характерный сигнал альдиминных протонов представляет собой синглет при 8.1 м.д., наблюдаются два сигнала трет-бутильных групп и три группы сигналов протонов циклогександиаминового фрагмента хирального лиганда. С2-симметрия хирального тетрадентатного саленового лиганда в комплексах 2, 4, 5 проявляется в спектрах кругового дихроизма в виде экситонного расщепления при длине волны около 350 нм. Известно, что электронный переход, возникающий при ~350 нм в электронных спектрах комплексов металлов с саленовыми лигандами, принадлежит $\pi \to \pi^*$ переходу C=N-связи, сопряженной с ароматическим кольцом.

Использование соединений 1–5 в качестве прекатализаторов полимеризации этилена показало, что практически все полученные нами вещества в присутствии МАО проявляют каталитическую активность (см. таблицу).

Как видно из данных таблицы, с увеличением концентрации сокатализатора каталитическая активность систем за исключением системы с комплексом 5 растет. При этом максимальная каталитическая активность наблюдается для титанового комплекса при проведении процесса полимеризации при 50°С (944 кг ПЭ моль (Ti)⁻¹ ч⁻¹).

Неожиданно использование циркониевого комплекса **4** при прочих равных условиях приводит к некоторому уменьшению каталитической активности системы по сравнению с системой на основе комплекса титана **2**. Видно также, что с увеличением концентрации МАО происходит уменьшение молекулярных масс полиэтилена с 1.98×10^6 до 1.17×10^6 . При этом на кривых ГПХ все более отчетливо проявляется несколько полос, что указывает на полимодальность полимера, т.е. на многоцентровость катализатора.

Полицентровость каталитических систем. формирующихся под действием МАО при температуре 30 и 70°С можно проиллюстрировать кривыми ГПХ, представленными на рис. 2. Кривая ГПХ образца ПЭ, полученного при температуре 70°С (опыт 9) тримодальна: основной пик (80% по площади, M_w/M_n = 2.06), низкомолекулярный пик (7%, $M_n = 7000$, $M_w/M_n = 1.20$) и высокомоле-кулярный пик (13%, $M_n = 986800$, $M_w/M_n = 2.12$). Кривая ГПХ образца ПЭ, полученного при температуре 70°С, бимодальна: первый пик (62%, $M_n =$ $= 42000, M_w/M_n = 3.52)$ и второй (39%, $M_n =$ = 471400, $M_w/M_n = 3.80$). Сравнение позволяет сделать заключение о том, что как в первой, так и во второй системе, основная масса ПЭ формируется на двух различных активных центрах. При этом, природа этих активных центров иная, чем у формирующихся при низкой температуре и продуцирующих сверхвысокомолекулярный ПЭ (опыт 7).

Причиной появления низкомолекулярного "горба" на кривой ГПХ Ті-полиэтилена, видимо, является обратимая координация триметилалюминия, присутствующего в МАО, временно переводящая катализатор в "спящее" состояние [5]. Реакция β-гидридного сдвига с передачей на мономер определяет меньшие молекулярные массы

N⁰	Комплекс	Al _{MAO} /M(Ti, Zr, V), моль/моль	<i>T</i> , °C	Выход ПЭ, г	A, ¹	<i>Т</i> _{пл} , °С	M _w , M _n	M _w /M _n
1	1	1000	30	0.67	268	140	_	_
2	1	2000	30	0.78	312	139	_	_
3	2	500	30	0.83	332	141	$1.98 \times 10^{6},$ 4.85×10^{5}	4.08
4	2	1000	30	1.22	488	143	$1.52 \times 10^{6},$ 2.96×10^{5}	5.13
5	2	1000	50	1.71	684	141	—	-
6	2	1000	70	1.67	668	138	—	
7	2	2000	30	1.99	796	141	$1.17 \times 10^{6},$ 1.92×10^{5}	6.10
8	2	2000	50	2.36	944	139	$1.01 \times 10^{6},$ 1.28×10^{5}	7.89
9	2	2000	70	2.30	920	144	$5.79 \times 10^5,$ 3.71×10^4	15.60
10	3	1000	30	0.36	144	143	_	
11	3	2000	30	0.89	356	142	—	_
12	4	1000	30	0.73	292	141	$1.85 \times 10^{6},$ 5.66×10^{5}	3.26
13	4	2000	30	0.98	392	140	$1.51 \times 10^{6}, \\ 3.59 \times 10^{5}$	4.20
14	5	1000	30	1.19	476	144	_	_
15	5	2000	30	1.31	424	142	_	_

Полимеризация этилена на координационных соединениях 1-5 (сокатализатор MAO, растворитель – толуол, суммарное давление этилена и паров толуола 1 атм, [Ti] = 10^{-6} моль, время полимеризации – 30 мин)

¹ Активность, кг ПЭ моль (M(Ti, Zr, V)⁻¹ ч⁻¹;

образцов ПЭ и приводит к появлению концевых винильных групп в полимере, что детектируется появлением полос поглощения 909 и 995 см⁻¹ в ИК-спектрах образцов ПЭ. В качестве примера на рис. 3 приведено сравнение ИК-спектров образов полимера, полученных на системе с комплексом **2** (опыты 7 и 9).

Таким образом, сопоставление данных полимеризации этилена на титановом катализаторе при активации МАО при различных температурах поставило вопросы о процессах дезактивации, проявляющихся на синтезированных катализаторах. Анализ данных молекулярно-массовых характеристик образцов ПЭ указывает на то, что, скорее всего, в синтезированных каталитических системах происходит модификация первичных

НЕФТЕХИМИЯ том 60 № 3 2020

нейтральных или катионных комплексов с образованием активных центров различного состава и строения. Это приводит к изменению скоростей роста и передачи цепи и их соотношения, или, иными словами, к изменению механизмов реакций передачи цепи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10502). Синтез катализаторов 1-4 выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00375). Синтез катализатора 5 выполнен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00312).



Рис. 2. Кривые ГПХ образцов ПЭ, полученных на катализаторе **2** при температуре 30° C (соответствует опыту 7 таблицы) и 70° C (соответствует опыту 9).



Рис. 3. ИК-спектры образцов полиэтилена, полученных на катализаторе **2** при температуре 70° С (*9* соответствует опыту 9, табл. 1) и 30° С (*7* соответствует опыту 7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гагиева Светлана Чермееновна, к. х. н., ORCID – https://orcid.org/0000-0003-4654-9974

Тускаев Владислав Алиханович, к. фарм. н., OR-CID – https://orcid.org/0000-0001-7182-462X

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

Таказова Рина Уматиевна, к. х. н., ORCID – https://orcid.org/0000-0003-3945-9233

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tuskaev V.A., Gagieva S.C., Maleev V.I., Borissova A.O., Solov'ev M.V., Starikova Z.A., Bulychev B.M. // Polymer. 2013. V. 54. P. 4455.
- Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch, Solov'ev M.V., Kurmaev D.A., Kolosov N.A., Fedyanin I.V., Bulychev B.M. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 797. P. 159.

НЕФТЕХИМИЯ том 60 № 3 2020

- 3. Cozzi P.G. // Chem. Soc. Rev. 2004. V. 33. P. 410.
- Shaw S., White J.D. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 9381.
- Bialek M., Pietruszka A. // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 6693.
- Wang M., Zhu H., Jin K., Dai D., Sun L. // J. of Catalysis. 2003. V. 220. P. 392.
- Repo T., Klinga M., Pietikäinen P., Leskelä M., Uusitalo A.M., Pakkanen T., Hakala K., Aaltonen P., Löfgren B. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 171.
- 8. *Meppelder G.-J.M., Fan H.-T., Spaniol T.P., Okuda J.* // Inorganic Chemistry. 2009. V. 48. № 15. P. 7378.
- Ishii S., Mitani M., Saito J., Matsuura S., Furuyama R., Fujita T. // Science and Technology in Catalysis. 2002. V. 145. P. 49.

- Беккер Х. Органикум. М.: Мир, 1992. Т. 2. 472 с. [Bekker H, Domchke H., Fanghenel E. Organikum, OrganischChemischesGrundpraktikum, VEB DeutscherVerlag der Wissenschaften, Berlin, 1990].
- 11. Belokon Y.N., Ikonnikov N.S., Moscalenko M.A., North M., Orlova S., Tararov V., Yashkina L.A. // Tetrahedron Asymmetry. 1996. V. 7. P. 851.
- 12. Pospisil P.J., Carsten D.-H., Jacobsen II E.N. // Chem. Eur. J. 1996. V. 2. P. 974.
- PalukiM., Finney N.S., Pospisil P.J., Guler M.L., Ishida T., Jacobsen II E.N. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 948.
- 14. Larrow J.F., Jacobsen II E.N., Gao Y., Hong Y., Nie X., Zepp C.M. // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 1939.