

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 541.64:547(313.2+292)

ЧЕРЕДУЮЩИЕСЯ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОЛЕФИНОВ
И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Г. П. БЕЛОВ

Институт проблем химической физики, РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия

Поступило 10 III 1999

Обсуждается состояние научных исследований и патентных данных к середине 1998 г. в области синтеза функциональных полимеров, получаемых методом каталитической чередующейся сополимеризации олефинов и монооксида углерода. Рассмотрены особенности синтеза бинарных (этилен-СО и пропилен -СО) сополимеров, влияние различных условий на скорость сополимеризации.

Библ. ссылок 66.

Среди различных научных интересов Н.С.Ениколопова в последние годы его жизни проблема создания новых полимерных и композитных материалов была одной из главных. Его внимание особенно привлекал поиск путей вовлечения в реакцию сополимеризации олефинов и виниловых мономеров различных неорганических мономеров. В книге Н.С.Ениколопова и П.Е.Матковского " Неорганические газообразные окислы как сомомеры" обсуждаются реакции сополимеризации СО с различными мономерами: этиленом, виниловыми мономерами, формальдегидом, с малыми гетероциклами. Как правило, рассмотренные реакции приводили к образованию только статистических сополимеров с низким выходом.

Современный этап развития химии высокомолекулярных соединений характеризуется поиском путей удешевления и экономии основных полимерных материалов и созданием полимеров с новым спектром функционального применения.

Одним из перспективных направлений в этой области является вовлечение в процесс синтеза полимеров, особенно полиолефинов, монооксида углерода. Как известно, производство полиолефинов является самым многотоннажным в мире. В связи с этим модификация свойств полиолефинов путем сополимеризации олефинов с таким полярным мономером, как монооксид углерода, может еще более расширить возможности применения указанных полимеров. Монооксид углерода как мономер представляет интерес по следующим причинам.

Это наиболее доступный мономер, сырьевая база для его получения практически неограничена.

Включение монооксида углерода в структуру полиолефина позволяет получать полимеры с температурой плавления от 136 (для полиэтилена) до 260°C (для альтернатного сополимера этилена и монооксида углерода), а также значительно повысить адгезионные свойства полиолефинов.

Присутствие в полиолефиновой цепи карбонильной группы повышает способность полимера к фото- и биодеструкции (по крайней мере в случае статистических сополимеров), а также неограниченно расширяет возможности модификации полиолефинов путем проведения реакций в полимерных цепях и получения полимеров с новым комплексом свойств.

Использование CO как сомономера позволяет экономить олефины (до 50% этилена).

Синтез сополимеров олефинов и монооксида углерода в принципе может быть осуществлен путем свободнорадикальной, радиационной и каталитической сополимеризации (см. книгу Н.С.Ениколопова и П.Е.Матковского).

Возможность свободнорадикальной сополимеризации этилена и монооксида углерода (при давлении 200-250 МПа и температуре 290-310°C) впервые была показана в 1939 г. Динцесом в Институте высоких давлений (Ленинград) [1]. Основными особенностями этого метода являются необходимость применения высоких давлений и температуры и образование статисти-

ческого сополимера, содержащего небольшое количество монооксида углерода в полимерной цепи (до 10-20 мол.%).

Метод радиационной сополимеризации не требует применения высокой температуры. Первым наиболее полным сообщением по радиационной сополимеризации этилена и монооксида углерода является статья Colombo с сотр. [2]. В обзорах Sen [3,4] приведен достаточно полный анализ исследований сополимеризации монооксида углерода с олефинами и другими мономерами.

В настоящем обзоре рассматривается современное состояние проблемы каталитической чередующейся сополимеризации олефинов и монооксида углерода.

Образование чередующихся сополимеров этилена и монооксида углерода под действием $\text{Ni}(\text{CN})_2$ впервые было показано Reppe в 1951 г. [5]. Только через 16 лет после открытия Reppe вновь возник интерес к получению чередующихся сополимеров этилена и СО. Gouch [6], применив фосфиновый комплекс палладия при давлениях до 200 МПа и температурах выше 100°C , получил сополимеры с молекулярной массой (ММ) до 10000. Позднее Fenton в качестве катализатора использовал $\text{Pd}(\text{CN})_2$ [7]. Синтезируемые сополимеры имели температуру плавления около 250°C , но в ряде случаев были получены полимеры, плавящиеся и при более высоких температурах. В качестве растворителя применялись как неполярные (гептан, толуол), так и полярные (тетрагидрофуран, хлороформ, вода, галогидкусусная кислота и т.п.). Nozaki [8], используя в качестве катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, установил, что эффективность последнего падает в следующем ряду растворителей: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN} > \text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3)_2\text{NOCH} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{HC}(\text{OCH}_3)_3 > \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{14}$

При применении другого фосфинового производного палладия $(\text{PR}_3)_2\text{PdXY}$ было установлено, что активность катализатора уменьшается в ряду фосфинов [9] $\text{P}(\text{Aryl})_3 > \text{P}(\text{Aryl})_2\text{R} > \text{P}(\text{Aryl})\text{R}_2$. Соответствующие соединения никеля, платины, родия и кобальта не ведут реакцию сополимеризации этилена и СО. Фосфиновые соединения рутения проявляют невысокую каталитическую активность.

Применение гидридной формы цианида палладия [10] позволило получить при сравнительно умеренных температурах

и давлениях чередующиеся сополимеры монооксида углерода с этиленом и пропиленом с более высоким выходом по сравнению со всеми предыдущими исследованиями. При этом образующиеся сополимеры этилена и СО имели высокую ММ ($[\eta]$ до 5,5 дЛ/г в *m*-крезоле) и температуру плавления до 260°C. На выход и характеристическую вязкость $[\eta]$ сополимеров заметное влияние оказывала природа реакционной среды. Выход сополимера (Р) и характеристическая вязкость $[\eta]$ уменьшаются соответственно в ряду растворителей Р: этилацетат > метилэтилкетон (МЭК) > без растворителя > уксусная кислота > циклогексан > диметоксиэтан > гексан > хлороформ > *m*-крезол > ацетонитрил > этанол > циклогексен > вода; $[\eta]$: циклогексан > этилацетат > хлороформ > без растворителя > гексан > циклогексен > МЭК > уксусная кислота > ацетонитрил > этанол > диметокисэтан.

Shryne и Holler [11] установили, что $\text{Ni}(\text{CN})_2$ в сочетании с пара-толуолсульфокислотой или CF_3COOH в среде гексафторизопропанола или *m*-крезола достаточно активно ведет сополимеризацию этилена и СО. Однако при содержании воды в растворителе более 100 м.д. реакция сополимеризации прекращается. Применение $\text{Pd}(\text{CN})_2$ в среде галоидсодержащих уксусной или пропионовой кислот позволяет получать низкомолекулярные сополимеры (степень полимеризации до 10), содержащие в качестве концевых групп галоид и $-\text{COOH}$ [12].

За период 1984-1998 г.г. в научной литературе имеется около сорока публикаций, посвященных синтезу и свойствам чередующихся сополимеров олефинов и монооксида углерода, число же патентов на эту тему существенно выше.

Ниже рассмотрены особенности бинарной чередующейся сополимеризации олефинов и монооксида углерода под действием высокоэффективных каталитических систем.

Бинарная сополимеризация этилена и СО

Опубликованные в патентной литературе катализаторы чередующейся сополимеризации этилена и СО требуют высокой температуры (100-200°C). Первое сообщение о возможности сополимеризации этих мономеров при комнатной температуре было опубликовано в 1982 г. [13]. Реакция проводилась в при-

сутствии комплекса $\text{Pd}[(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_3](\text{BF}_4)_2$ в среде CHCl_3 при давлении эквимольной смеси мономеров 5 МПа. Средняя скорость сополимеризации не превышала 10 г/г Pd·ч.

Новым этапом для всех последующих поисков эффективных катализаторов чередующейся сополимеризации олефинов (и других виниловых мономеров) с монооксидом углерода послужило применение Drent [14] бидентатных фосфорорганических лигандов вместо обычно употребляемых монодентатных лигандов, а также кислот с $\text{pK}_a \leq 2$. Было показано, что $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в сочетании с фосфорсодержащими бидентатными лигандами и кислотой, с $\text{pK}_a \leq 2$ ведет в среде метанола активную сополимеризацию этилена и СО с образованием высокомолекулярного чередующегося сополимера (M_n до $3,0 \times 10^4$). Выход сополимера достигал 6000 г/г Pd·ч. Позднее [15-17] было сообщено, что чередующиеся сополимеры СО и пропилена или бутена-1, а также тройные сополимеры, содержащие СО, этилен и высший α -олефин могут быть получены в аналогичных условиях. Включение высшего α -олефина в состав сополимера приводит к снижению его температуры плавления.

Использование монодентатного фосфорорганического лиганда (например, PPh_3) в сочетании с *n*-толуолсульфокислотой в среде ледяной уксусной кислоты позволяет получать чередующийся сополимер этилена и СО со скоростью до 1000 г/г Pd·ч [18-20]. Однако, применение в этом случае бидентатных лигандов повышает скорость сополимеризации еще в несколько раз.

Наиболее активной каталитической системой является $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CF}_3\text{COOH-1,3-бис(ди-2-метоксибензилфосфино)пропан (I)}$ [14,16]. В этом случае скорость сополимеризации может достигать 33000 г/г Pd·ч. (при общем давлении 9 МПа). Осуществление реакции сополимеризации при более низком давлении [21] и температуре [22] приводит к снижению скорости сополимеризации и выхода сополимера. Детальное изучение влияния этих параметров на кинетику сополимеризации этилена с СО и ММ образующихся сополимеров выполнено в работах [23-26] при использовании каталитических систем $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ (и $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$), где $n=3$ и 4.

Как правило, процесс сополимеризации этилена и СО под действием $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и различных Pd-комплексов проводится в достаточно полярной среде. Предпочтительно применять метанол, либо такие растворители, как ацетон, ТГФ, МЭК, нитрометан, этиленгликоль или диэтиленгликоль, диглим и триглим [16,26,27]. При этом для создания более высокой каталитической активности в этих растворителях необходимо присутствие по крайней мере следовых количеств, а то и нескольких процентов метанола или воды [27-30]. В отсутствие последних наблюдается большой индукционный период и низкая скорость сополимеризации [27]. В работе Vavasori и Toniolo [31] впервые выполнено детальное исследование промотирующего влияния микроколичеств воды на выход сополимера в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ -1,3-бис(дифенилфосфино)пропан (II). Реакцию сополимеризации можно проводить не только в жидкой, но и в газовой фазе. В случае нанесения $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в сочетании с дифосфином и HBF_4 на порошок чередующегося сополимера этилена и СО и проведения сополимеризации этилена и СО в газовой фазе скорость реакции практически сравнима со скоростью процесса в среде метанола [3-35]. При этом присутствие в реакционной зоне следов метанола обязательно. Сообщается также о возможности применения в качестве носителя катализатора других органических полимеров [35] или оксида кремния [36].

Сополимеризация в присутствии различных индивидуальных комплексов палладия [27,29,32,37-39] характеризуется несколько меньшей скоростью реакции, а замена ацетата палладия на ацетат никеля, кобальта, меди или серебра снижает скорость сополимеризации в десятки раз [14, 40]. Недавно было показано, что в случае дифосфинового комплекса палладия реакция сополимеризации этилена и СО может быть осуществлена в среде толуола со скоростью до 2900 г/г Pd·ч при использовании вместо кислоты трет-бутилалюмоксана [41-44].

Вместо обычно применяемых кислот (CF_3COOH или $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) можно с такой же эффективностью использовать их медные соли или сульфаты или перхлораты никеля, меди, железа, циркония или ванадия [17,45,46]. Было показано, что скорость сополимеризации этилена и СО уменьшается в

ряду [33,45] $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \approx \text{HBF}_4 > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{COOH} > \text{HCl}$. Сообщается также об активирующем действии перхлорной [25] и фосфорной [47] кислот. Использование других кислот, таких, как винная, аскорбиновая, лимонная или щавелевая, приводит к заметному снижению каталитической активности катализатора [21,25,47].

Зависимость скорости сополимеризации этилена и СО возрастает в ряду дифосфинов [30,37,38,45,47,48] 1,3-бис(дифенилфосфино)метан < 1,3-бис(дифенилфосфино)гексан < 1,4-бис(метилбутилдифенилфосфино)бутан < 1,4-бис(дибутилфенилфосфино)бутан < 1,3-бис(дифенилфосфино)этан < 1,3-бис(дибутилдифенилфосфино)бутан < 1,3-бис(дифенилфосфино)пентан < 1,3-бис(ди-*n*-бутилдифосфино)пропан < 1,3-бис(дифенилфосфино)бутан < (II) < (I).

Скорость сополимеризации обычно уменьшается во времени, а ММ растет [15,27]. Катализатор сохраняет длительно свою активность во времени, и сополимеризация может быть продолжена на фильтрате после отделения сополимера [49,50].

Отмечается, что добавление в каталитическую систему некоторых окислителей (например, хинонов) приводит к повышению выхода сополимера [31,45,51]. Однако, как было показано в работе [25], на начальную скорость и выход сополимера оказывает влияние молярное отношение бензохинон: $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и присутствие в реакционной зоне микроколичеств воды [31].

В последние годы появились сообщения итальянских исследователей о возможности использования в качестве лигандов также и азотсодержащих соединений [54-58]. Вместо обычно применяемых кислот (CF_3COOH , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ и т.п.) практически с такой же эффективностью могут быть использованы арил- и фторсодержащие арилбораны или их соли Na и Li [59].

Бинарная сополимеризация пропилена и высших α -олефинов с СО

О возможности сополимеризации пропилена и СО под действием палладиевого катализатора $\text{Pd}(\text{CN})_2$, без указания свойств полученного сополимера сообщалось в работе [7].

Это происходит чаще всего при проведении реакции при низкой температуре (в случае пропилена), но при сополимеризации высших α -олефинов (например, гептена-1) и CO присутствие спирокетальной наряду с обычной 1,4-кетонной структурой наблюдается даже при проведении реакции сополимеризации при 50°C [60].

Чередующаяся сополимеризация α -олефинов и CO, катализируемая с помощью хиральных комплексов палладия, является перспективным методом получения оптически активных сополимеров, в основном, по двум причинам: 1) хиральность основной цепи может быть обеспечена путем использования прохиральных мономеров; 2) наличие в цепи кетонных групп облегчает проведение дальнейшей функционализации таких полимеров.

Примеры успешной асимметричной чередующейся сополимеризации пропилена и CO и образование сополимеров с высокой степенью стереорегулярности под действием палладиевых комплексов с хиральными дис-бидентатными лигандами сообщены в работах [60,64,65]. В работе [66] показано, что применение палладиевого комплекса с несимметричным фосфин-фосфитным лигандом позволяет получить изотактический сополимер пропилена и CO с высоким коэффициентом оптического вращения $[\Phi]_D = +40^\circ$.

Работа поддержана грантом РФФИ №98-03-33421а.

ՀԵՐԹԱՓՈԽՎՈՂ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՍՈՆՈՔՍԻՂԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Գ. Պ. ԲԵԼՈՎ

Քննարկվում է օլեֆինների և ածխածնի մոնօքսիդի կատալիտիկ Հերթափոխվող Համապոլիմերմամբ ստացվող ֆունկցիոնալ պոլիմերների սինթեզի բնագավառի գիտական հետազոտությունների պատենտային տվյալների վիճակը առ 1998 թվականի կեսը:

Քննարկվում են բինար Համապոլիմերների (էթիլեն-CO և պրոպիլեն -CO) սինթեզի առանձնահատկությունները և տարբեր գործոնների ազդեցությունը Համապոլիմերման պրոցեսի արագության վրա:

ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF OLEFINS AND CARBON MONOXIDE

G. P. BELOV

This review, based on the data (publications in the journals and patents) available by the middle of 1998, considers the present state of research in the catalytic alternating copolymerization. The state – of – the – art in the field of synthesis of functional polymers prepared by the method of catalytic alternating copolymerization of olefins and carbon monoxide is reviewed. The features of the synthesis of binary (ethylene – carbon monoxide, propylene – carbon monoxide) copolymers, the effect of various process conditions (the nature of catalysts – PdL₂, solvent –polar and nonpolar, molar ratio of the catalyst components – phosphine/PdL₂, acid/PdL₂, pressure of monomer mixture and others) on the copolymerization rate and some properties of the target copolymers are considered.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Динцес Д.И. // Бюлл.Всесоюзного хим.общества им.Д.И.Менделеева, 1939, №10, с.31.
- [2] Colombo P., Kukacka L.E., Fontana J., Chapman R.N., Steinberg M. //J.Polymer Sci. A-1, 1960, v.4, p.29.
- [3] Sen A. //Advances in Polymer Sci, 1986, v.73/74, p.125.
- [4] Sen A. // Chemtech, 1986, January, p.48.
- [5] Reppe W. Pat. 2577208 USA, 1951.
- [6] Gouch A. Pat.1081304 Brit. 1967.
- [7] Fenton D.M. Pat.3530109 USA, 1970.
- [8] Nozaki K. El Cerrito. Pat. 3689460 USA, 1972.
- [9] Nozaki K. El Cerrito. Eur. pat. 3694412, 1972.
- [10] Nozaki K. Pat. 3835123 USA, 1974.
- [11] Shryne T.M., Holler H.W. Pat. 3984388 USA, 1976.
- [12] Fenton D.M. Pat. 4076911 USA, 1978.
- [13] Sen A., Lal T.W. //J.Amer.Chem.Soc., 1982, v.104, p.3520.
- [14] Drent E. Eur. pat. 0121965, 1984.
- [15] Drent E. Eur. pat. 0181014, 1986.
- [16] Van Broekhoven J.A.M., Drent E., Klei E. Eur. pat. 0213671, 1987.
- [17] Van Broekhoven J.A.M., Drent E. Eur. pat. 0235865, 1987.
- [18] Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. Пат. 1636417 Россия, 1987 // Б.И. 1991, №11, с.76.
- [19] Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1990, №9, с.2181.
- [20] Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Смирнов В.И. // Высокомолек. соед. А., 1993, т.35, №10, с.1585.
- [21] Van Broekhoven J.A.M., Wife R.L. Eur. pat. 0319083, 1988.
- [22] Masternbrock B., Petrus L. Eur. pat. 0442555, 1991.

- [23] *Голодков О.Н., Смирнов В.И., Махаев В.Д., Белов Г.П.* // Пласт.массы. 1996, №6, с.15.
- [24] *Голодков О.Н., Новикова Е.В., Смирнов В.И., Габутдинов М.С., Белов Г.П.* // Журн. прикл. химии, 1997. (в печати)
- [25] *Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.В.* // Высокомолек. соед., 1998, т.40-А, №3, с.240.
- [26] *Van Broekhoven J.A.M., Wife R.L.* Eur. pat. 0301664, 1988.
- [27] *Zhao A.X., Chien J.C.W.* // J.Polym. Sci., Polym. Chem., 1992, v.30, p.2735.
- [28] *Van Broekhoven.* Eur. pat. 0361584, 1989.
- [29] *Jiang Z., Dahlen G.M., Houseknecht K., Sen A.* // Macromolecules, 1992, v.25, p.2999.
- [30] *Van Dom J.A., Drent E.* Eur. pat 0345847, 1989
- [31] *Vavasori A., Toniolo L.* // J.Molecular.Catal., 1996, v.110, №1, p.13.
- [32] *Doyle M.J., Van Ravenswwag-Cklassen J.Ch., Rosenbrand G.G., Wife R.L.* Europ.Pat. 0248483, 1987
- [33] *Drent E., Keijsper J.J.* Eur. pat. 050850, 1992.
- [34] *Keijsper J.J.* Eur. pat. 0520584, 1992.
- [35] *Keijsper J.J.* Eur. pat. 0572087, 1993.
- [36] *Sommazzi A., Lugli G., Galderazzo F., Belli delle Amico D., Garbassi F.* Eur. pat. 0559288, 1993.
- [37] *Belov G.P., Golodkov O.N., Dzhabieva Z.M.* //Macromol.Symp., 1995, v.89, p.455.
- [38] *Benetollo F., Bertrani R., Bombieri G., Toniolo J.* //Inorganica Chem. Acta, 1995, v.233, p.5.
- [39] *Jiang Z., Sen A.* //J.Am.Chem.Soc., 1995, v.117, p.4455
- [40] *Sommazzi A., Lugli G., Garbassi F.* Eur. pat. 0560455, 1993.
- [41] *Brophy J.H., Cooley N.A., Green M.J.* Eur. pat. 0590942, 1993.
- [42] *Poole A.D.* Eur. pat. 0707025, 1995.
- [43] *Koide Y., Barron A.R.* // Macromolecules, 1996, v.29, p.1110.
- [44] *Koide Y., Bott S.G., Barron A.R.* // Organometallics, 1996, v.15, p.2213.
- [45] *Drent E., Van Broekhoven J.A.M., Doyle M.J.* // J.Organomet. Chem., 1991, v.417, p.235.
- [46] *Drent E., Wife R.L.* Eur. pat. 0272728, 1987.
- [47] *Drent E., Van Leeuwen P.W., Wife R.L.* Eur. pat. 0263564, 1987.
- [48] *Van Broekhoven J.A.M., Stil H.A., Keijsper J.J.* Eur. pat. 0443687, 1991.
- [49] *Brown S.L., Lucy A.R.* Eur. pat. 0314309, 1988.
- [50] *Brown S.L.* Eur. pat. 0315318, 1988.
- [51] *Van Doorn J.A., Snel J.J.M., Wife R.L.* Eur. pat. 0300583, 1988.
- [52] *Van Doorn J.A., Wife R.L.* Eur. pat. 0296687, 1988.
- [53] *Van Doorn J.A., Meijboom N., Snel J.J.M., Wife R.L.* Eur.pat. 0300583, 1988.
- [54] *Milani D., Alessio E., Mestroni G., Sommazzi A., Garbassi P., Zangrando E., Bresciani-Pahor N., Randaccio L.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1994, p.1903.
- [55] *Milani B., Alessio E., Mestroni G., Zangrando E., Randaccio L., Consiglio G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, p.1021.

- [56] *Milani B., Vicentini L., Sommazzi A., Garbassi F., Chiarparin E., Zangrando E., Mestroni G.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, p.3139.
- [57] *Baardman F., Bloeker E.P.P., Broekhoven M.B.H., Crijnen van Beers M.B.H., Drent E., Dulles E.H.F., Jager W.W., Jubb., Van der Made A.W., Scheerman P., De With J.* Eur. pat. 0743336, 1996.
- [58] *Stewart N.J., Dossett S.J.* Eur. pat. 0759453, 1996.
- [59] *Baardman F., Jubb J., Scheerman P., Wijngaarden R.J.* Eur. pat. 0742242, 1996.
- [60] *Jiang Z., Sen A.* // *J.Am.Chem.Soc.*, 1995, v.117, p.4455.
- [61] *Van Doorn J.A., Wong P.K., Sudmeijer O.* Eur. pat. 376364, 1989.
- [62] *Batistini A., Consiglio G.* // *Organometallics*, 1992, v.11, p.1766.
- [63] *Wong P.K., Van Doorn J.A. Drent E., Sudmeijer O., Still H.A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, v.32, p.986.
- [64] *Jiang L., Adams S.E., Sen A.* // *Macromolecules*, 1994, v.27, p.2694.
- [65] *Bronco S., Consiglio G., Hutter R., Batistini A., Suter U.W.* // *Macromolecules*, 1994, v.27, p.4436.
- [66] *Nozaki K., Sato N., Takay H.* // *J.Am.Chem.Soc.*, 1995, v.117, p.9911.