

Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации олефинов

К.П.Брыляков

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383)330–8056*

Рассмотрены основные типы пост-металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов на основе бис(иминовых), бис(имино)пиридильных, бис(феноксиминовых), бис(пирроллиминовых) и других комплексов переходных металлов, которые разработаны в последние 10–15 лет и имеют перспективу практического использования. Обсуждены современные представления о механизмах действия этих катализаторов.
Библиография — 375 ссылок.

Оглавление

I. Введение	279
II. Моноциклопентадиенильные комплексы	280
III. Комплексы поздних переходных металлов	282
IV. Комплексы с бис(имино)пиридильными и подобными лигандами	286
V. Комплексы с феноксиминовыми, пирроллиминовыми и подобными лигандами	292
VI. Другие комплексы	297
VII. Заключение	298

I. Введение

В течение последних 30 лет наибольшее внимание исследователей каталитической полимеризации олефинов привлекают катализаторы на основе металлоценовых комплексов элементов четвертой группы в сочетании с активаторами — кислотами Льюиса (метилалюмоксаном (MAO), фторарильными соединениями бора и рядом других),^{1–11} пришедшие на смену катализаторам Циглера–Натта. Для металлоценовых каталитических систем характерны катионная природа активных центров (активатор должен образовывать некоординирующий анион) и корреляция строения лиганда со строением полимера. Такие качества металлоценовых систем, как высокая каталитическая активность, узкое молекулярно-массовое распределение получаемых полиолефинов, способность катализировать сополимеризацию этилена с высшими α -олефинами, возможность управления каталитическими свойствами путем варьирования строения лигандов, способствовали их широкому внедрению в промышленное производство в 1990-х годах,^{12, 13} что позволило говорить о «металлоценовой революции».^{11, 14} Однако к настоящему времени масштабы промышленного использования металлоценовых систем оказались ниже прогнозируемых. Это обусловлено недостатками таких систем, а именно: необхо-

дим весьма значительный расход дорогих активаторов, вследствие чего стоимость продукции повышается; металлы четвертой группы оксофильны, поэтому металлоценовые системы оказались мало пригодными для синтеза сополимеров с функционализированными олефинами. Очевидно, что использование катализаторов других классов представляет интерес с точки зрения расширения номенклатуры полиолефинов. Это стимулировало поиск более эффективных и недорогих катализаторов. Кроме того, с учетом большей устойчивости комплексов так называемых «поздних» переходных металлов (Ni, Pd, Co) по сравнению с комплексами «ранних» переходных металлов (Ti, Zr, V) к воздействию гетероатомных фрагментов можно было надеяться на разработку катализаторов, активных в сополимеризации этилена и олефинов с полярными функциональными группами.^{14, 15}

Так, еще в первой половине 1990-х годов усилился интерес к созданию гомогенных одноцентровых катализаторов полимеризации нового типа — неметаллоценовых (или, в соответствии с хронологией их появления, пост-металлоценовых). В это время значительное внимание привлекли комплексы металлов четвертой группы с одним циклопентадиенильным лигандом и другими лигандами, содержащими донорные гетероатомы. Одной из вех на пути развития пост-металлоценовых систем стало появление бис(иминовых) комплексов никеля(II), способных катализировать полимеризацию этилена.¹⁶ Позже были найдены системы на основе никелевых комплексов, не требующие активатора.¹⁷ В конце 1990-х годов были открыты бис(имино)пиридильные комплексы железа, показавшие чрезвычайно высокую активность в полимеризации этилена,^{18, 19} причем выяснилось, что в качестве активатора можно использовать не только MAO, но и триалкильные производные алюминия,^{20–22} что позволило существенно упростить и удешевить каталитическую систему.

В последние годы значительный интерес вызывают бис(феноксиминовые) комплексы титана и циркония²³ и

К.П.Брыляков. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории исследования механизмов каталитических реакций ИК СО РАН. Телефон: (383)330–6877, e-mail: bryliako@catanalysis.ru.

Область научных интересов: реакции каталитической полимеризации и асимметрического окисления, механизмы реакций, магниторезонансная спектроскопия.

Дата поступления 30 мая 2006 г.

бис(пирроллиминовые) комплексы титана,²⁴ способные катализировать так называемую «живую»[†] полимеризацию²⁵ олефинов и позволяющие получать полимеры с узким молекулярно-массовым распределением (отношение M_w/M_n порядка 1.1) и большой молекулярной массой.

Для перевода пост-металлоценовых катализаторов (как и металлоценовых) в активную форму необходимы сокатализаторы — кислоты Льюиса, способные давать катионные активные центры, обладающие достаточным сродством к олефину. Практический интерес представляет иммобилизация активных каталитических систем на твердый носитель: это позволяет существенно облегчить работу с системой, упростить состав катализатора (так, активатором может служить сам носитель; на одну и ту же поверхность можно наносить и катализатор, и активатор), повысить устойчивость системы к негативным внешним воздействиям (нагреванию и окислению), а также улучшить морфологию продукта.

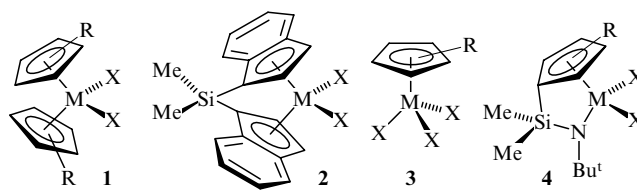
К настоящему времени в зарубежной печати опубликован ряд обзоров (см.^{14, 15, 26}), монографий (см.^{27, 28}) и обобщающих работ (см.^{23, 24}) по неметаллоценовым катализаторам полимеризации олефинов. Однако эти работы написаны не позднее 2003 г.; в них, как правило, рассмотрены системы только одного типа и отражены вклады одних исследовательских коллективов. При подготовке настоящего обзора автор ставил задачу проследить развитие исследований пост-металлоценовых каталитических систем полимеризации олефинов за последние годы. Акцент сделан на наиболее значимых с научной и прикладной точек зрения системах. Для этого представлялось целесообразным отойти от распространенной систематизации пост-металлоценовых комплексов по положению металла в Периодической таблице^{15, 26} и систематизировать их по типу лиганда, поскольку для нескольких основных типов лигандов известны катализаторы на основе различных металлов. Порядок рассмотрения лигандов в данной работе в основном соответствует хронологии их описания в литературе.

Отметим, что следует с известной долей осторожности подходить к сравнению свойств катализаторов, изученных в работах различных авторов, поскольку универсальных методов испытания катализаторов не существует и экспериментальные данные зависят от конкретных условий реакции, в том числе конфигурации реактора, скорости перемешивания, способа активации и т.д. Зачастую авторы не приводят данных о кинетике полимеризации (или хотя бы времени жизни катализатора), а сообщают, к примеру, активность за первые 1–5 мин работы катализатора, что при быстрой дезактивации может создать искаженное представление о каталитических свойствах того или иного комплекса. Для классификации активностей автор в основном пользовался несколько измененной шкалой, предложенной Гибсоном с соавт.:²⁶ очень низкая, низкая, средняя (умеренная), высокая, что соответствует значениям <1 , $1-10$, $10-100$, $100-1000$ и выше в единицах $(\text{кг полимера}) \cdot (\text{1 моль катализатора})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ (сокращенно $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$).

II. Моноциклопентадиенильные комплексы

До середины 1990-х годов большинство работ по каталитической полимеризации олефинов было посвящено металлоценовым (1), в том числе *анса*-металлоценовым (2), и моноциклопентадиенильным катализаторам, в частности «полутитаноценом» (3) и так называемым комплексам «с вынужденной геометрией» (4).¹⁻¹¹

[†] В отечественной литературе используют также термин «живущая» полимеризация.



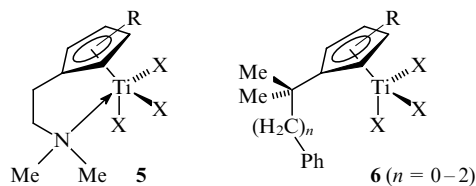
M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Alk; R = Alk.

К настоящему времени достаточно подробно исследованы процессы, протекающие при активации металлоценовых комплексов алкилхлоридами алюминия,²⁹⁻³¹ метилалюмооксаном,³²⁻⁴¹ системой триалкилалюминий-тетракис(пентафторфенил)борат.⁴²⁻⁴⁵ Зафиксированы и идентифицированы методом ЯМР катионные комплексы — предшественники активных интермедиатов, — зарегистрированы также истинные интермедиаты — комплексы, в которых к центральному атому координирована растущая полимерная цепь.^{33, 36, 46}

Естественно, первоначальные попытки поиска новых катализаторов были связаны с синтезом неметаллоценовых комплексов металлов четвертой группы. В данном разделе рассмотрены моноциклопентадиенильные комплексы титана и циркония с дополнительными донорными атомами, а также ряда других металлов. В целом моноциклопентадиенильные комплексы проявляют меньшую каталитическую активность в полимеризации олефинов, чем бис(циклопентадиенильные) аналоги, однако первые отличаются большей активностью в сополимеризации этилена с α -замещенными олефинами. При введении дополнительных донорных атомов у катализаторов зачастую проявляются новые ценные свойства, например высокая термическая устойчивость (как в случае комплексов с вынужденной геометрией 4) и полимеризационная активность.

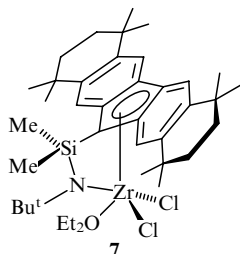
1. Комплексы металлов четвертой группы с одним циклопентадиенильным лигандом и дополнительным лигандом, содержащим донорный атом

Как отмечено выше, моноциклопентадиенильные комплексы титана(IV) и циркония(IV) 3 менее активны в полимеризации олефинов, чем их бис(циклопентадиенильные) аналоги.⁴⁷⁻⁴⁹ Путем введения дополнительного лиганда, содержащего донорный атом (например, N), получены комплексы 4 и 5 ($R = H, X = Cl$), проявляющие активность на уровне $2500 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ (см.⁵⁰). Однако такие комплексы характеризуются повышенной чувствительностью к примесям кислорода, негативно влияющим на процесс.⁵¹ Другой вариант модификации — введение в циклопентадиенильное кольцо некоординирующего заместителя (комплекс 6).⁵² Интересно, что комплекс 6 ($X = Cl, n = 0$) при его активации MAO способен катализировать тримеризацию этилена с высокой селективностью.⁵³ Роль незакрепленного фенильного кольца в этом процессе подробно обсуждена в обзоре⁵⁴.

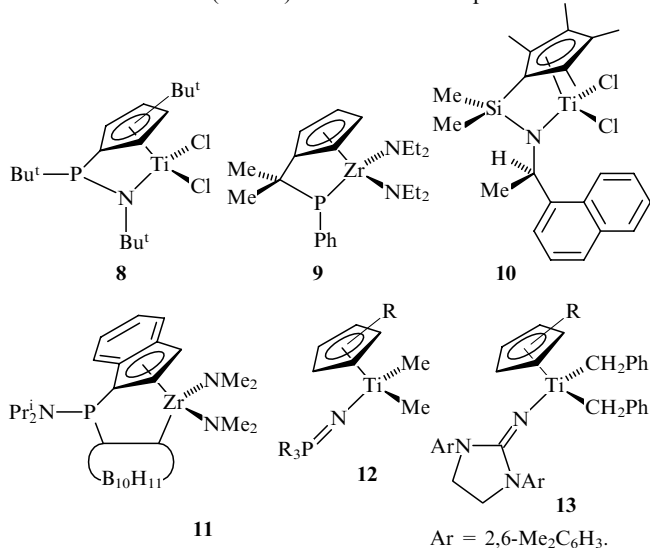


Широкое распространение получили также моноциклопентадиенильные системы, в которых дополнительный лиганд с донорным атомом ковалентно связан с металлом. Такие катализаторы (например, комплекс 4) благодаря

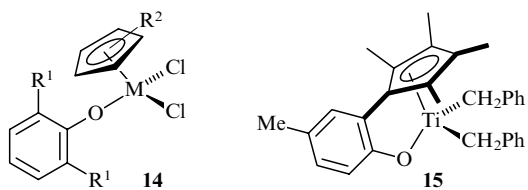
повышенной термической стабильности и способности инициировать реакцию сополимеризации нашли практическое применение.^{55,56} Введение в циклопентадиенильное кольцо заместителей, в том числе гетероатомов, позволяет регулировать каталитические свойства комплексов. Так, при использовании в процессах сополимеризации этилена с высшими α -олефинами флуоренильного комплекса **7** можно получать сополимеры этилена с циклоолефинами,^{57–65} а также с окт-1-еном (с содержанием октена > 70 мол.%, см.⁶¹).



В ряде работ предприняты попытки изменить природу мостика и донорного атома. К примеру, при использовании комплекса **8** получают линейный высокомолекулярный полиэтилен (ПЭ),⁶⁵ а комплекс **9** и его титановый аналог катализируют сополимеризацию этилена и октена.⁶⁶ Наличие объемного ароматического заместителя в комплексе **10** способствует полимеризации пропилена с достаточно высокой степенью изотактичности $[mmmm] = 56\%$,⁶⁷ а комплекс **11** с C-донорным мостиком $C_2B_{10}H_{11}$ помимо катализа полимеризации этилена способен инициировать полимеризацию ϵ -капролактона.⁶⁸ Комплексы с лигандами, подобные фосфинимидному (**12**)⁶⁹ и гуанидинатному (**13**),⁷⁰ проявляют активность > 1000 (кг ПЭ) · моль⁻¹ · ч⁻¹ · бар⁻¹.



Отметим также арилоксидные комплексы **14**^{71,72} и **15**,⁷³ в последнем арилоксигруппа связана с циклопентадиенильным лигандом. Комплексы типа **14** проявляют высокую активность в полимеризации этилена

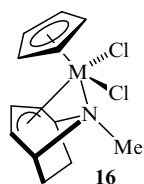


M = Ti, Zr; R¹ = Alk; R² = H, Alk.

(> 2000 (кг ПЭ) · моль⁻¹ · ч⁻¹ · бар⁻¹ для M = Ti и > 4000 (кг ПЭ) · моль⁻¹ · ч⁻¹ · бар⁻¹ для M = Zr), тогда как активность комплекса **15** несколько ниже. Комплексы **14** и **15** способны также катализировать полимеризацию пропилена и стирола.

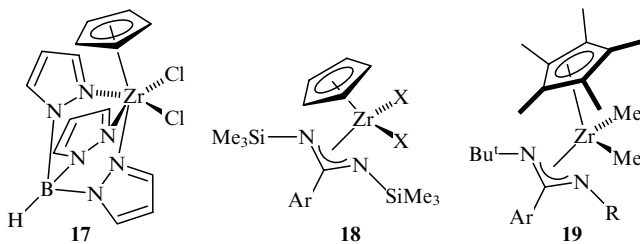
2. Комплексы металлов четвертой группы с одним циклопентадиенильным лигандом и дополнительным лигандом, содержащим несколько донорных атомов

Среди соединений металлов четвертой группы с одним циклопентадиенильным лигандом следует выделить комплексы **16**, предложенные Бергманом с соавт.⁴⁹ Комплекс циркония с тропидиенильным фрагментом, изоэлектронным циклопентадиенильному, проявляет высокую активность в полимеризации этилена в присутствии MAO (сравнимую с активностью Cr_2ZrCl_2 , Cr = $\eta^5-C_5H_5$); соответствующий титановый комплекс менее активен.⁴⁹

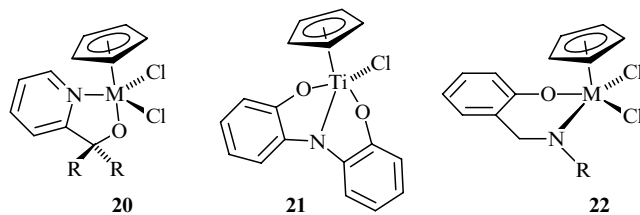


M = Zr, Ti.

Наказав с соавт.⁷⁴ опубликовал данные о комплексе **17** с трис(пиразолил)боратным лигандом, который показал активность в полимеризации этилена. Комплексы $LZrCl_3$ и $LTiCl_3$ с более объемными дополнительными мезитил-замещенными трис(пиразолил)боратными лигандами L проявляют несколько более высокие активности в полимеризации этилена; с их участием возможна сополимеризация этилена с гекс-1-еном.^{75,76} Комплекс **17** в присутствии активатора $B(C_6F_5)_3$ дает высокомолекулярный полиэтилен ($M_w = (4-6) \cdot 10^5$). Для катализаторов **18** (показавших средний уровень активности) в качестве активаторов можно использовать как MAO (X — галоген),⁷⁷ так и перфторарил-боратные соединения (X = Me).⁷⁸ Структурно близкие к ним комплексы **19** (R = Alk, Ar) способны катализировать «живую» полимеризацию гекс-1-ена, если в качестве активатора использовать $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$.⁷⁹



Среди прочих моноциклопентадиенильных комплексов металлов четвертой группы можно выделить соединения с алкоксидными и арилоксидными лигандами **20–22**,^{80–82} для которых характерны средние активности в полимеризации этилена.

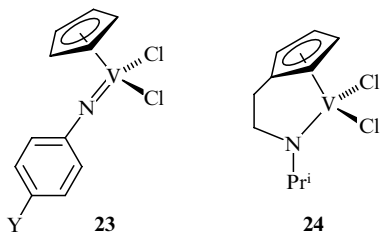


R = Ph, Prⁱ.

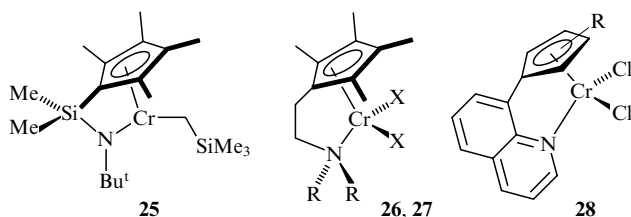
M = Zr, Ti;
R = cyclo-C₆H₁₁

3. Моноциклопентадиенильные комплексы других металлов с дополнительными лигандами, содержащими донорные атомы

Металлы пятой группы в формальной степени окисления +4 и +5 образуют ряд моноциклопентадиенильных комплексов, активных в полимеризации этилена (отметим, что при активации катализатора степень окисления металла может меняться¹⁵). Так, комплекс **23** ($Y = Me$)⁸³ проявляет небольшую активность ($27 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$) при активации MAO, причем быстрая дезактивация катализатора объясняется образованием неактивных биядерных комплексов ванадия.⁸⁴ При закреплении активных центров комплекса **23** на полистироле (Y — полистирол) увеличивается время жизни активных частиц, что приводит к получению высокомолекулярного полиэтилена ($M_w = 1.9 \cdot 10^6$) при активации диэтилалюминийхлоридом.⁸⁵ Среди соединений ванадия(IV) можно выделить комплекс **24**, изоструктурный катализаторам с вынужденной геометрией на основе металлов четвертой группы; в реакции полимеризации этилена он менее активен, чем титановый аналог.⁸⁶

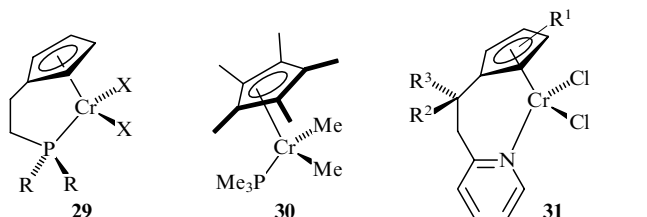


Комплекс хрома(III) **25** малоактивен как катализатор полимеризации этилена⁸⁷ и способен лишь к олигомеризации или изомеризации высших α -олефинов, тогда как комплекс **26** проявляет довольно высокую активность ($8300 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$) при активации MAO.⁸⁸ Близкий по строению комплекс **27** еще более активен в этих реакциях.⁸⁹ Соединения **28** способны катализировать полимеризацию этилена⁹⁰ и пропилена⁹¹ (в атактический полипропилен).



$X = Cl, Me;$
 $R = Me$ (**26**),
 $R - R = (CH_2)_4$ (**27**).

Известны также комплексы с фосфиновыми лигандами **29**,^{92,93} на которых при активации метилалюмоксаном этилен превращается в олигомеры и низкомолекулярный

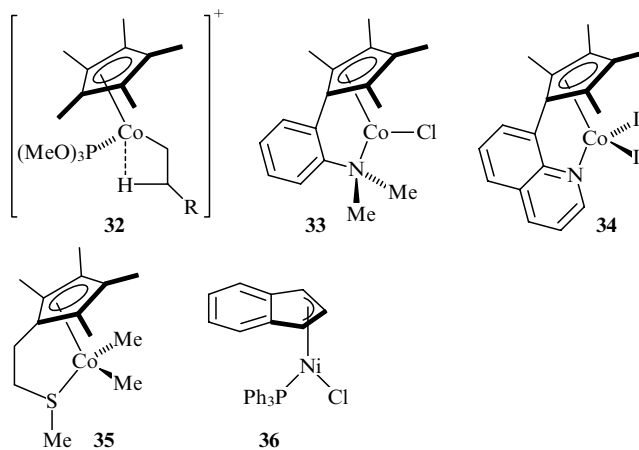


$X = Cl, Me, Pr;$
 $R = Et, Pr, \text{цикло-гексил}.$

$R^1 = H, 1,4\text{-бензо};$
 $R^2 = Me, \text{cyclo-C}_5\text{H}_9,$
 $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}; R^3 = Me, Et,$
 $\text{cyclo-C}_5\text{H}_9, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}.$

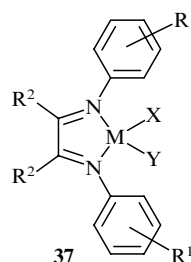
полиэтилен, и комплекс **30**,⁹⁴ в присутствии которого образуются линейные насыщенные углеводороды (за счет переноса цепи на алюминий из MAO). Комплекс **31** с дополнительным пиридильным лигандом активен в полимеризации этилена (до $1000 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$, см.⁹⁵). В целом можно сказать, что заметную полимеризационную активность проявляют циклопентадиенильные комплексы хрома, содержащие какой-либо дополнительный лиганд с донорным атомом.^{96,97}

Следует упомянуть также о моноциклопентадиенильных комплексах поздних переходных металлов. Так, комплексы **32** проявляют низкую активность в «живой» полимеризации этилена ($M_w/M_n = 1.1 - 1.2$).⁹⁸ Полимеризационная активность комплексов **33** и **34** (см.⁹⁹) на несколько порядков меньше, чем активность их хромовых аналогов.⁹⁰ При использовании комплекса **35** с сульфидным донорным фрагментом получается разветвленный полиэтилен (до 10 разветвлений на 1000 атомов углерода),¹⁰⁰ а никелевого комплекса **36** с моноинденильным и фосфиновым лигандами — высокомолекулярный полиэтилен (активность комплекса — до $130 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$).¹⁰¹



III. Комплексы поздних переходных металлов

Катализаторы, кратко рассмотренные в разделе II, в целом не нашли широкого применения на практике (за исключением комплексов с вынужденной геометрией типа **4**). Значимым событием при поиске новых катализаторов полимеризации стало открытие Брукхартом с соавт.¹⁶ бис(иминовых) комплексов никеля и палладия **37** и их аналогов. Комплексы с бис(иминовыми) лигандами получили широкое распространение из-за особенностей последних, а именно: способности эффективно стабилизировать металлоорганические соединения, достаточно высокой стерической затрудненности и возможности гибко варьировать электронные и стерические свойства путем введения заместителей в арильные кольца. Многие комплексы оказались весьма активными в полимеризации этилена, линейных α -олефинов, стирола, норборнена, а также в сополимеризации этилена с высшими олефинами и полярными сомономерами.

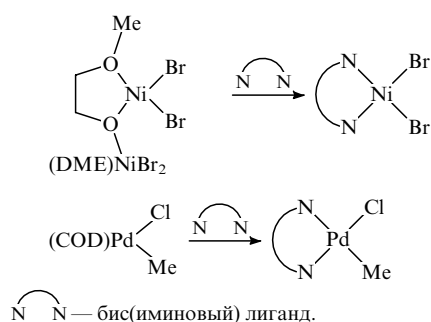


$M = Ni, Pd; X, Y = Br, Cl, Me;$
 $R^1 = Alk; R^2 = H, Me, 1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6.$

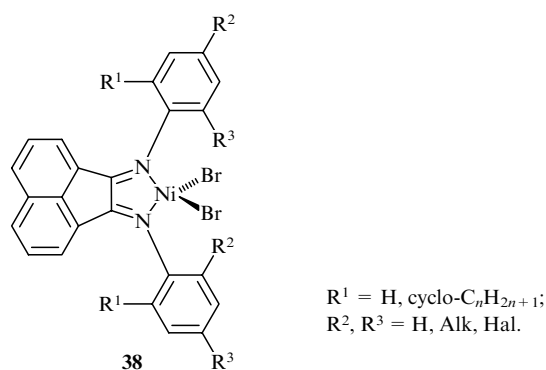
Разработаны комплексы, которые не требуют активации (перевода в катионную форму). Ниже рассмотрены основные типы бис(иминовых) и других комплексов никеля и палладия, а также отражено развитие представлений о механизме роста полимеризационной цепи и влиянии строения лигандов на каталитические свойства.

1. Бис(иминовые) комплексы никеля и палладия

Первые работы по бис(иминовым) комплексам никеля и палладия опубликованы Брукхартом.^{16, 102–105} В соответствии с простейшим вариантом их синтеза осуществляется реакция лиганда с соединением металла, например (DME)-NiBr₂, (COD)PdMeCl (DME — 1,2-диметоксиэтан, COD — циклоокта-1,5-диен) и др.¹⁴

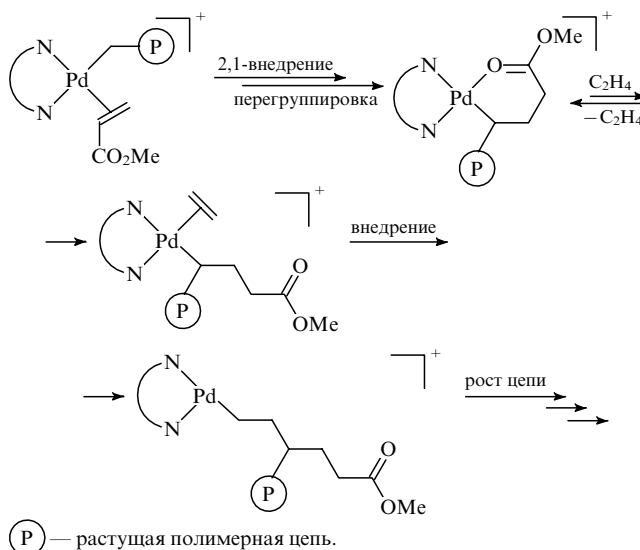


Для формирования активных центров эти комплексы необходимо алкилировать и далее активировать путем перевода в катионную форму. В качестве активаторов можно использовать как соединения бора (NaBAF, H(Et₂O)₂BAF (BAF = [B(3,5-(CF₃)₂C₆H₃)₄][−]), так и MAO. Комплексы никеля(II) **37** проявляют очень высокую активность в полимеризации этилена — до 11 000 (кг ПЭ) · моль^{−1} · ч^{−1} · бар^{−1} (см.¹⁶). β-Элиминирование атома водорода с последующим повторным 2,1-присоединением (см. ниже) приводит к образованию разветвленных полимеров — до 70 (и более) разветвлений на 1000 атомов углерода. Варьируя температуру и давление, а также строение лиганда, можно получать полиэтилен с молекулярной массой до 10⁶. При низкой температуре (−10°C) полимеризация α-олефинов имеет характер «живой» (полученный авторами полипропилен имел M_n = 1.6 · 10⁵ и M_w/M_n = 1.13), что позволяет получать ди- и три-блок-сополимеры.^{104, 106} В интервале температур от −30 до −40°C Коатс с соавт.¹⁰⁶ наблюдал «живую» полимеризацию ряда α-олефинов (от бут-1-ена до окт-1-ена) с катализаторами **38** (R¹ = H, R² = C*HMePh, R³ = Me). Кроме того, при низкой температуре может быть получен синдиотактический полипропилен.¹⁰⁷



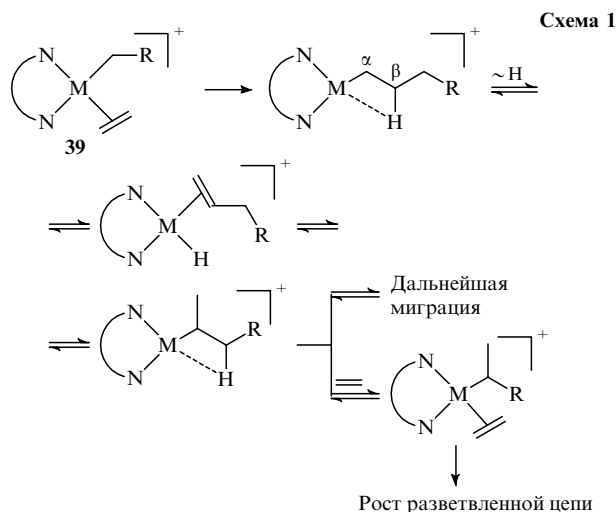
Комплексы палладия(II) **37** проявляют обычно меньшие активности, причем образуется высокоразветвленный аморфный полиэтилен с числом разветвлений до 100 на

1000 атомов углерода.^{16, 108, 109} Палладиевые комплексы способны катализировать сополимеризацию этилена с α-олефинами и с функционализированными сомономерами (метилакрилатом, винилметилкетонem).^{102, 103} Так, при сополимеризации этилена с метилакрилатом достигнуто внедрение сомономера до 25%. Активности таких катализаторов при сополимеризации этилена с α-олефинами существенно ниже, чем при гомополимеризации; введение сомономера резко снижает молекулярную массу полимера и сужает его молекулярно-массовое распределение. Предложен механизм сополимеризации этилена с метилакрилатом, включающий 2,1-внедрение сомономера с образованием промежуточного циклического аддукта, за которым следует внедрение молекулы этилена.¹⁰³



Отметим, что бис(иминовые) комплексы палладия также проявляют активность при «живой» полимеризации. Например, Брукхарт с соавт.¹¹⁰ при полимеризации этилена в присутствии бис(иминового) комплекса палладия(II) **37** (R¹ = 2,6-Pr₂; R² = X = Me; Y = Cl), активированного NaBAF, получил полиэтилен с полидисперсностью 1.05 при 5°C.

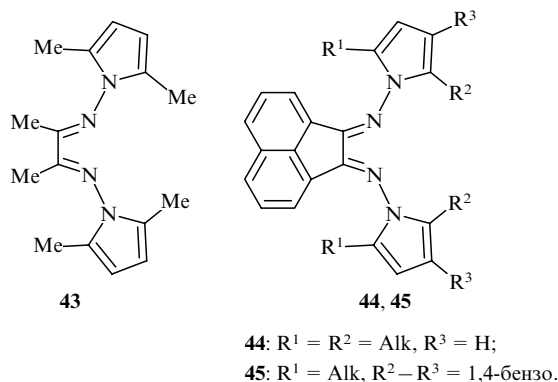
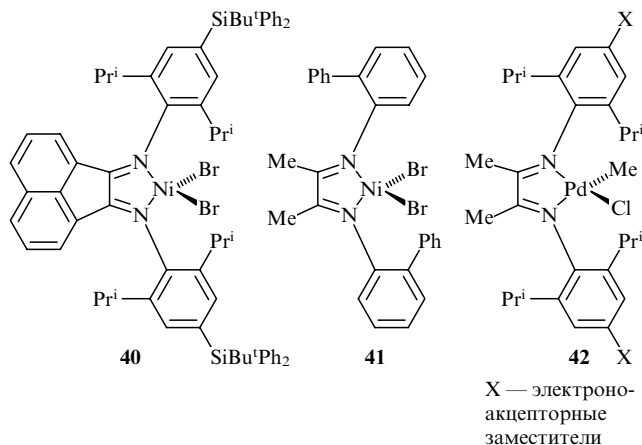
Уникальна способность бис(иминовых) комплексов никеля(II) и палладия(II) катализировать процессы с образованием разветвленных полимеров: топология получающихся полимеров может варьироваться от линейной с малым количеством разветвлений до гиперразветвленной (в последнем случае образуются масла). На основании низкотемпературных исследований методом ЯМР ¹H (см.^{16, 111}) предложен миграционный механизм полимеризации этилена в разветвленный полиэтилен (схема 1). Особенность механизма заключается в том, что преобладающим состоянием катализатора является алкилэтиленовый комплекс **39**. Отметим, что для ранних переходных металлов подобные интермедиаты никогда не наблюдали. Лимитирующей стадией является внедрение этилена в комплекс **39**, поэтому скорость роста цепи имеет нулевой порядок по этилену. Энергетический барьер для внедрения этилена составляет 17–18 ккал · моль^{−1} в случае M = Pd (см.^{16, 112}) и 13.5–14 ккал · моль^{−1} в случае M = Ni.¹¹² Этим объясняется различие наблюдаемых активностей катализаторов полимеризации. За внедрением этилена может последовать β-элиминирование атома водорода с образованием алкенилгидридного комплекса. В координационной сфере последнего может происходить повторное 2,1-присоединение координированного олефина, что и приводит к появлению разветвления в полимерной цепи.



Влияние условий проведения процесса на активность катализатора и свойства образующихся полимеров изучалось в ряде работ.^{113–121} Различные аспекты механизма полимеризации обсуждены во многих теоретических публикациях (см., например,^{122–129}).

Во всех рассмотренных выше системах в качестве активаторов применяют MAO, ионные тетракис(арил)боратные соединения или алкилхлориды алюминия. При использовании $B(C_6F_5)_3$ активность катализатора полимеризации этилена значительно ниже.¹³⁰ Тем не менее $B(C_6F_5)_3$ применяли при сополимеризации этилена с акрилатами в присутствии бис(иминовых) комплексов никеля,^{131,132} причем удалось достичь больших величин внедрения сомономера, чем в присутствии комплексов палладия.

Существенное влияние на каталитические свойства бис(иминовых) комплексов оказывает наличие заместителей в ароматических кольцах: экранирование вакантного координационного места у центрального атома за счет увеличения размера заместителей в *орто*-положениях приводит к снижению каталитической активности; при этом уменьшается скорость переноса цепи и, как следствие, растет молекулярная масса полимера; объем заместителей в *орто*-положениях слабо влияет на число короткоцепных разветвлений, однако последнее резко увеличивается с ростом температуры; в присутствии комплексов с одним заместителем в *орто*-положении получаются олигомерные продукты.^{14–16, 26, 133} Комплексы **37**, содержащие алифатические заместители в ароматических кольцах, способны работать при температуре до 50°C, выше которой их активность существенно снижается. В ряде работ Иванчев с соавт.^{133–136} показал, что введение объемных *o*-циклоалкиларильных заместителей в



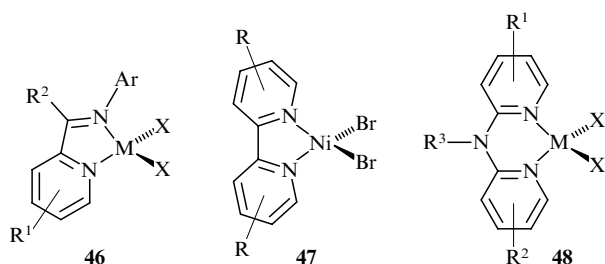
аналогичные 1,2-бис(арилимино)аценафтильные комплексы типа **38** несколько повышает термическую устойчивость катализаторов. Используют также и другие комплексы никеля и палладия (такие как **40–42**)^{137–139} и иные бис(иминовые) лиганды (например, **43–45**).^{16, 28}

Бис(иминовые) комплексы никеля и палладия нашли применение для получения полимеров методами так называемого реакторного смешения. Суть большинства из них заключается в том, что в реактор вводят комбинированный катализатор, содержащий металлоценовый комплекс раннего переходного металла в сочетании с комплексом позднего переходного металла.^{135, 140–143} В результате получают продукт с расширенным молекулярно-массовым распределением, что облегчает его переработку.

Бис(иминовые) комплексы проявили каталитическую активность в полимеризации циклоолефинов и сополимеризации линейных олефинов с циклоолефинами. Так, комплексы **38** катализируют полимеризацию циклопентена в присутствии этилалюминийдихлорида.¹⁴⁴ В сополимеризации этилена с норборненом бис(иминовые) комплексы никеля неэффективны. В то же время комплексы палладия **37** оказались способны катализировать этот процесс. В зависимости от строения лиганда получающиеся сополимеры этилена с норборненом имели молекулярную массу до $8 \cdot 10^5$ (и выше), причем внедрение норборнена достигало 90%.¹⁴⁵

2. Другие *N,X*-донорные хелатные комплексы никеля и палладия

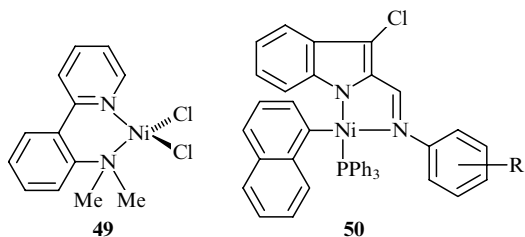
Следует выделить ряд комплексов с другими *N,N*-хелатными лигандами (**46–51**). Отметим, что для эффективной полимеризации олефинов необходимы достаточно стерически затрудненные лиганды, в противном случае процессы β -элиминирования с последующей диссоциацией координированного олефина приведут к преимущественному образованию высших α -олефинов.¹⁴⁶ Комплексы **46** с различными (алкильными, арильными и другими, в том числе полярными) заместителями в пиридиновом и бензольном кольцах лиганда менее активны в полимеризации этилена, чем бис(иминовые) комплексы, а получающийся продукт имеет более низкую молекулярную массу.^{147–153} При использовании комплексов **47–49** в присутствии различных сокатализаторов (MAO, модифицированный метилалюмоксан (ММАО), $Al_2Et_3Cl_3$) получают в основном α -алкены.^{144, 146, 154, 155} В присутствии комплекса **50** без нейтрального сокатализатора олигомеризация этилена протекает с низкой скоростью.¹⁵⁶ Комплекс **51** проявляет активность в полимеризации и олигомеризации гекс-1-ена.¹⁵⁷ Катализаторы с лигандами подобного типа описаны в патентной литературе, ссылки на которую можно найти в обзоре¹⁴. В статье¹⁵⁸ обсуждены различные типы пост-металлоценовых катализаторов, закрепленных на полимерных носителях.



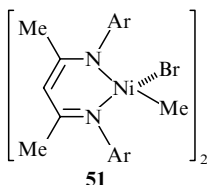
R¹ = Alk, Ar и др.;
R² = Alk, Ar.

R = Alk.

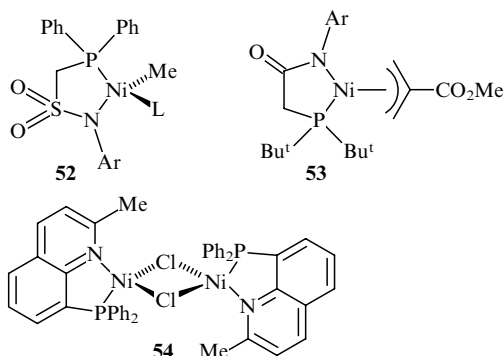
R¹ = R² = R³ = H,
Alk; X = Cl, Br



R = H, Alk.



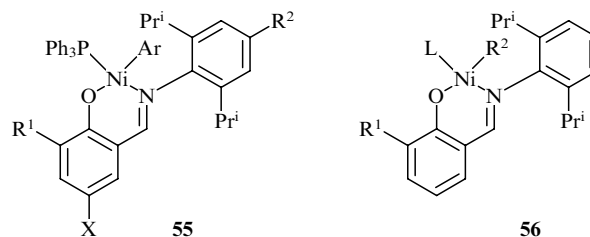
Комплексы с *N,P*-хелатными лигандами **52–54** рассмотрены в работах^{159–161}. Из всего разнообразия катализаторов наиболее активными оказались соединения с бис(иминовыми), *N,N*-хелатными (см. выше) и *N,O*-хелатными лигандами, о которых речь пойдет ниже.



3. Салицилальдиминатные и другие *N,O*-хелатные комплексы никеля

В 1998 г. Граббс с соавт.¹⁶² предложил катализаторы на основе салицилальдиминатных комплексов никеля **55** с объемными заместителями. Полимеризацию этилена проводили в присутствии двух эквивалентов сокатализатора — Ni(COD)₂ или B(C₆F₅)₃. Производительность катализатора (13.3–253 кг ПЭ на 1 моль катализатора за 40 мин при давлении этилена от 7 до 14 атм) и молекулярная масса полимера (*M_w* = 4 · 10³–3.6 · 10⁴) сильно зависели от заместителей. Получающиеся образцы полиэтилена характеризовались различными числами разветвлений — от 5 (для R¹ = Ph, X = H) до 55 на 1000 атомов углерода (для R¹ = Bu^t, X = H). Ширина молекулярно-массового распределения колебалась от 1.4 до 12.4. Теоретические исследования показали, что на стадии иницирования происходит удаление донорной группы PPh₃ из комплекса **55**.¹⁶³ Более активными оказались

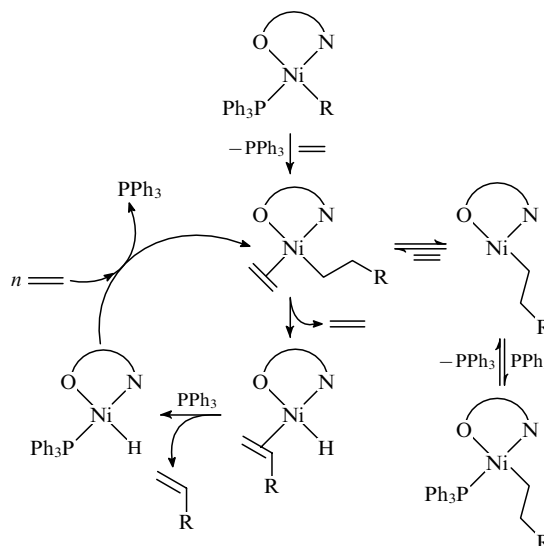
катализаторы **56** (R¹ — антрацен, R² = Ph): их производительность — до 6400 (кг ПЭ) · моль⁻¹ · ч⁻¹ при давлении 17 атм.¹⁷ В качестве лиганда L можно использовать как трифенилфосфин, так и ацетонитрил.



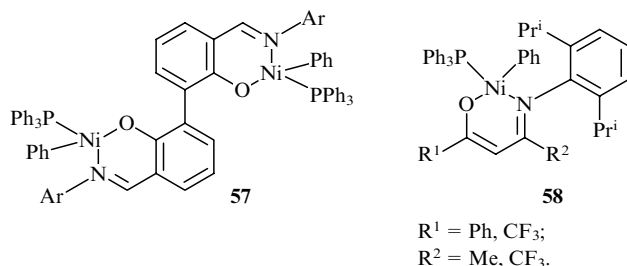
R¹ = H, Alk, Ar, CHO, NO₂;
R² = H, Prⁱ;
X = H, OMe, NO₂, Cl;

R¹ = 9-антрацен;
R² = Ph, Me;
L = PPh₃, MeCN.

Часть представленных катализаторов оказалась способной работать без сокатализатора (испытания проводили в течение 1–2 ч).^{17, 164} На основании результатов исследований с привлечением метода ЯМР ³¹P предложен следующий каталитический цикл полимеризации этилена на салицилальдиминатных комплексах никеля.

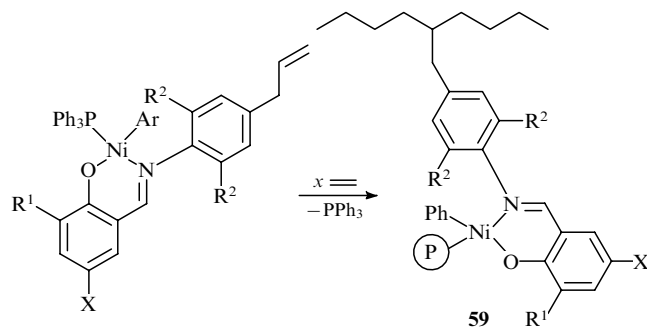


Недавно опубликованы¹⁶⁵ данные о биядерном комплексе **57**, обладающем аналогичными каталитическими свойствами. Катализаторы такого типа весьма устойчивы к влиянию полярных функциональных групп, что позволило получать сополимеры этилена с замещенными норборненами и α,ω-функционализированными олефинами,^{17, 166, 167} а также проводить полимеризацию в полярных и протонных растворителях.^{168, 169} Однако сополимеризация олефинов с винил-функционализированными сомономерами оказалась невозможной из-за дезактивации катализатора.¹⁷⁰ Впрочем, с помощью катализаторов **58** и ММАО в качестве сокатализатора Ли с соавт.¹⁷¹ удалось осуществить процессы гомо- и



R¹ = Ph, CF₃;
R² = Me, CF₃.

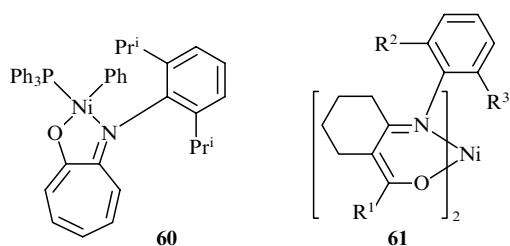
сополимеризации этилена с метилметакрилатом (с внедрением до 16.7% сомономера). Процессу сополимеризации этилена с метилметакрилатом на никелевых катализаторах, активированных $\text{Ni}(\text{COD})_2$ и затем метилалюмоксаном, посвящена статья¹⁷². В работе¹⁷³ показано, что комплексы, содержащие винильный заместитель в ароматическом кольце, по мере протекания полимеризации этилена превращались в «самоиммобилизованные» катализаторы **59**.



$X = \text{H}, \text{NO}_2, \text{Me}; R^1 = \text{H}, \text{Bu}^i, \text{Ph}, \text{NO}_2; R^2 = \text{Me}, \text{Pr}^i$.

Хикс и Брукхарт¹⁷⁴ сообщили об анилинотрополоновом комплексе никеля **60**, не требующем сокатализатора при полимеризации олефинов. При использовании этого комплекса получают полиэтилен с молекулярной массой $M_n = 1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$, достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.7 - 2.0$) и числом разветвлений от 8 до 100 на 1000 атомов углерода. Позже было показано, что механизм полимеризации миграционный (см. схему 1), преобладающим состоянием катализатора является комплекс $\text{LNiR}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (L — анилинотрополоновый лиганд, R — полимерная цепь), а также были оценены активационные параметры для отдельных стадий.¹⁷⁵

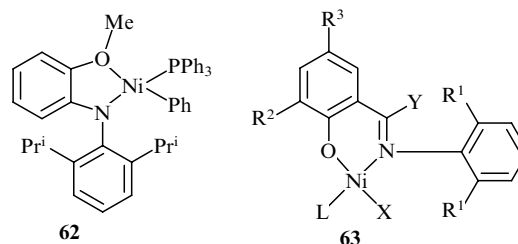
Авторами работы¹⁷⁶ исследовано влияние реакционных условий на полимеризацию этилена в присутствии динитрозамещенных никелевых катализаторов **55** ($R^1 = X = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{H}, \text{Pr}^i$) и метилалюмоксана. Был получен линейный полиэтилен с большой молекулярной массой; активность катализатора достигала $200 (\text{кг ПЭ}) \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$. При варьировании содержания триметилалюминия в MAO удалось добиться десятикратного повышения активности каталитической системы.¹⁷⁷ Показано,¹⁷⁸ что комплекс **55** ($R^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $R^2 = \text{H}, X = \text{Me}$) способен катализировать полимеризацию этилена и его сополимеризацию с функционализированными субстратами (*трет*-бутилундец-10-еноатом, метилундец-10-еноатом, пент-4-ен-1-олом) при активации $\text{Ni}(\text{COD})_2$. Подобный катализатор ($R^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $R^2 = \text{H}, X = \text{Cl}$) проявляет активность в гомо- и сополимеризации этилена с эфирами ундеценной кислоты при использовании в качестве сокатализатора $\text{Ni}(\text{COD})_2$ или AlBu_3 (см.¹⁷⁹). *N,O*-Хелатные комплексы никеля(II) удобны тем, что позволяют работать с различными субстратами. Например, β -кетоиминатные комплексы **61** не проявляют активности в процессах полимеризации α -олефинов, однако



$R^1 = \text{Me}, \text{Ph}; R^2, R^3 = \text{Me}, \text{Pr}^i$.

при активации MAO способны катализировать процесс полимеризации норборнена, активность такой системы достигает $1600 (\text{кг полинорборнена}) \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ и $M_w/M_n = 1.3 - 2.0$.¹⁸⁰

Среди прочих *N,O*-хелатных комплексов никеля можно выделить комплексы **62** (см.¹⁶⁰) и **55** ($X = \text{Cl}, R^1 = \text{CHO}$, Ar — нафтил),¹⁸¹ с сокатализаторами $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и MAO соответственно, активные в олигомеризации этилена. Влияние заместителей в различных положениях салицилальдиминатных лигандов (комплексы **63**) на строение получаемых полимеров систематически изучено в работах^{17, 162, 182 - 184}.



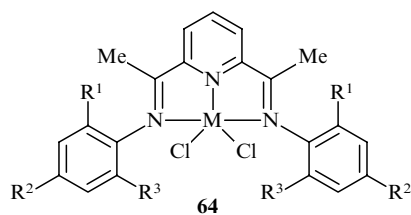
$L = X = \text{Al}; X = \text{Me}, \text{Ph};$
 $L = \text{MeCN}, \text{ArCN}, \text{PPh}_3, \text{пиридин},$
 $\text{лутидин}; R^1 = \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{Br};$
 $R^2 = \text{Bu}^i, \text{Ph}, 9\text{-антраценил}, 9\text{-фенан-}$
 $\text{тренил}, \text{Cl}, \text{NO}_2; R^3 = \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2;$
 $Y = \text{H}, \text{Me}.$

Так, введение объемных заместителей в *орто*-положения арильного лиганда при атоме азота приводило к увеличению линейности и молекулярной массы полиэтилена. Линейный полиэтилен с наиболее высокой молекулярной массой получали при использовании катализаторов с объемными заместителями в *орто*-положении относительно феноксигруппы; такие катализаторы имели наибольшие времена жизни. При введении атомов галогена в *орто*-положения арильного заместителя или при замене первичной иминной группы на вторичную получался более разветвленный полиэтилен. При этом активность катализатора оставалась примерно постоянной, но молекулярная масса полимера снижалась. Кроме того, если такие заместители, как Cl и NO_2 , находились в *орто*- и *пара*-положениях феноксидного кольца, то каталитическая активность салицилальдиминатных комплексов никеля повышалась.

Таким образом, в отличие от катализаторов полимеризации на основе металлов четвертой группы комплексы поздних переходных металлов помимо гомополимеризации линейных олефинов могут катализировать и другие процессы — олигомеризацию, сополимеризацию олефинов с полярными сомономерами, «живую» полимеризацию, полимеризацию в полярных средах; если реализуется механизм, включающий реакции β -элиминирования с повторным 2,1-присоединением, то получаются разветвленные полимеры. В то же время, в отличие от комплексов металлов четвертой группы, для комплексов поздних переходных металлов пока не установлено четкой корреляции между строением лигандов и микроструктурой получающихся полимеров.

IV. Комплексы с бис(имино)пиридилными и подобными лигандами

В 1998 г. независимо группами Брукхарта¹⁸ и Гибсона¹⁹ были опубликованы первые работы по исследованию катализаторов полимеризации олефинов на основе комплексов железа(II) и кобальта(II) **64** с бис(имино)пиридилными лигандами и MAO в качестве сокатализатора.

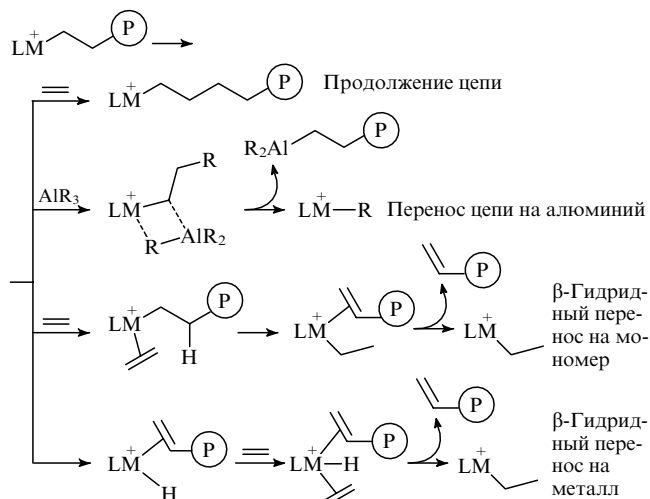


M = Fe, Co; R¹, R², R³ = H, Alk.

Такие системы показали очень высокую активность — до 11 000 (кг ПЭ) · моль⁻¹ · ч⁻¹ · бар⁻¹ (это выше активности металлоценовых комплексов металлов четвертой группы), — чем привлекли внимание исследователей и специалистов, работающих в химической промышленности. С использованием катализаторов данного типа получают линейный полиэтилен с широким разбросом молекулярных масс: от олигомеров до высокомолекулярного полиэтилена. Наличие и объем заместителей в фенильных кольцах при иминных атомах азота сильно влияют на активность катализатора и молекулярную массу полимера. В более поздних исследованиях установлено, что для таких комплексов можно использовать более простые и дешевые активаторы, в частности триалкилы алюминия;^{20–22, 185, 186} были разработаны нанесенные катализаторы, а также катализаторы на основе комплексов других металлов (V, Cr) с бис(имино)пиридилными лигандами.

1. Бис(имино)пиридилные комплексы железа(II) и их аналоги

Комплексы железа(II) **64** катализируют процесс полимеризации этилена с образованием линейного полиэтилена с M_w до $6 \cdot 10^5$ (см.¹⁸⁷), причем продукт, как правило, имеет широкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 2.3–144$), в том числе бимодальное.^{26, 187} Объяснить это можно тем, что помимо β -элиминирования¹⁸⁸ в системах данного типа может происходить перенос цепи на алюминий.¹⁸⁷ В каталитических системах на основе бис(имино)пиридилных комплексов железа и кобальта возможны следующие процессы:

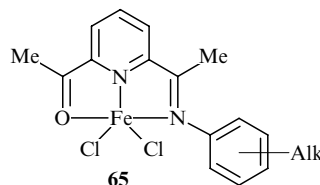


R = Me, Buⁱ; LM⁺ — активный катализатор.

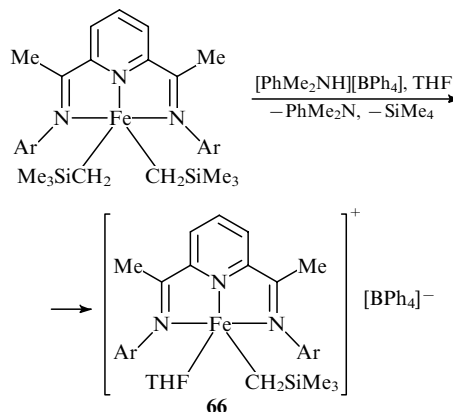
Комплексы с двумя заместителями в *орто*-положениях арильных колец при атоме азота (R¹ = R³ = Alk, R² = H), оказались более активными, чем комплексы с одним заместителем в *орто*-положении (R¹ = Alk, R² = R³ = H), а введение заместителя в *пара*-положение (R² = Alk) еще больше повышало активность и молекулярную массу полимера.^{18, 19} В то же время бис(имино)пиридилные комплексы железа

способны катализировать процесс олигомеризации этилена в α -олефины с высокой селективностью, если арильные кольца содержат один небольшой заместитель в *орто*-положении (R¹ = Me, R² = R³ = H) или если лиганд несимметричный (т.е. если при синтезе лиганда использовали два различных амина).^{189–191}

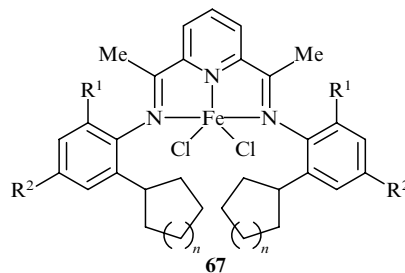
Преимущественное образование олигомерных продуктов наблюдается также при наличии заместителей лишь в положении 3 или 4 арильных фрагментов при атомах азота комплексов **64**.¹⁹² Установлено,¹⁹² что в присутствии ацетилиминопиридиновых комплексов типа **65** олигомеризация этилена протекает с высокой селективностью (доля α -алкенов достигает 82%).



Влияние заместителей при атомах азота на активность катализаторов при активации MAO исследовано в работе¹⁹³. Чириком с соавт.¹⁹⁴ предложены однокомпонентные катализаторы **66** на основе комплекса железа(II) с бис(имино)пиридилными лигандами, полученные при взаимодействии соответствующих предшественников с активаторами (B(C₆F₅)₃ или [PhMe₂NH][BPh₄]).



Подобные системы вызвали большой интерес. Появилось значительное число работ, посвященных их оптимизации с целью практического применения. Так, при введении циклоалкильных заместителей в *орто*-положения ароматических колец (комплекс **67**) несколько повышается термическая устойчивость бис(имино)пиридилных железных катализаторов.^{134, 195–198}



R¹ = Alk, cyclo-Alk; R² = Alk; n = 1, 2, 4, 8.

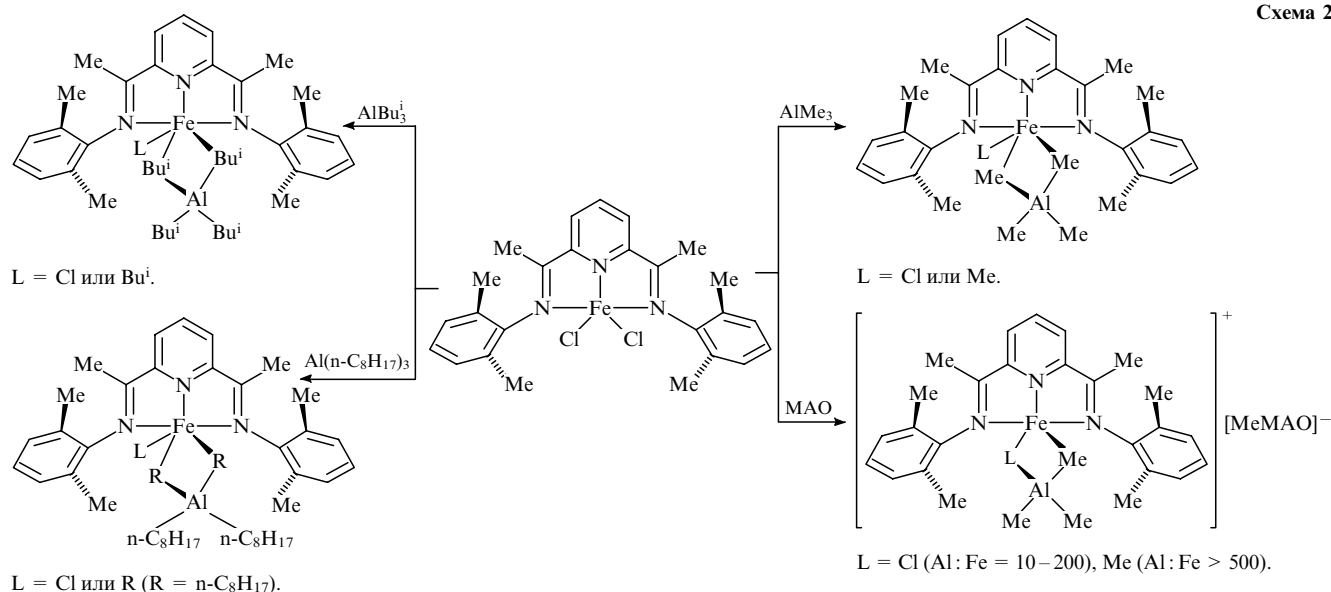
В работах нескольких исследовательских групп показано, что такие катализаторы можно активировать триалкильными производными алюминия (AlMe₃, AlBu₃ⁱ,

$\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$).^{20, 21, 185, 186} Интересно, что, по данным Семиколеновой с соавт.,²² при полимеризации олефинов, активность железных комплексов в присутствии MAO сильно зависит от содержания в MAO триметилалюминия: при высоком (28%) и низком (1%) содержаниях Al в форме AlMe_3 активность выше, чем при среднем (10%). Это может служить указанием на то, что в системах с триалкилалюминием и MAO работают различные активные интермедиаты (см. ниже). Высокая активность при полимеризации этилена получена в присутствии таких активаторов, как AlMe_3 , AlBu_3 , $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$.²² При использовании для активации катализаторов **64** триалкильных производных алюминия образуется полиэтилен с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 4-11$), причем состав активатора влияет как на молекулярную массу полимера, так и на величину полидисперсности.¹⁹⁹

В промышленности лучше применять иммобилизованные гомогенные бис(имино)пиридинные железные катализаторы: это позволяет упростить работу с ними, повысить их стабильность и срок службы, улучшить морфологию полимера.²² Так, за последние годы появились системы, в которых катализаторы нанесены на силикагель,^{22, 200-204} оксид алюминия,²⁰² модифицированный мезопористый материал SBA-15,²⁰⁵ MgCl_2 ,^{200, 206} инкапсулированы в циклодекстрин.²⁰⁷ Недавно предложена система, содержащая комплекс железа, MgEtBu^n и $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ и работающая в присутствии различных триалкильных производных алюминия.²⁰⁸ В соответствии с идеологией «реакторного смешения» (отработанной ранее на аналогичных гомогенных системах),^{135, 209} авторы работы²⁰³ предложили нанесенные на SiO_2 катализаторы полимеризации этилена на основе комплексов железа **67** и никеля **39**.

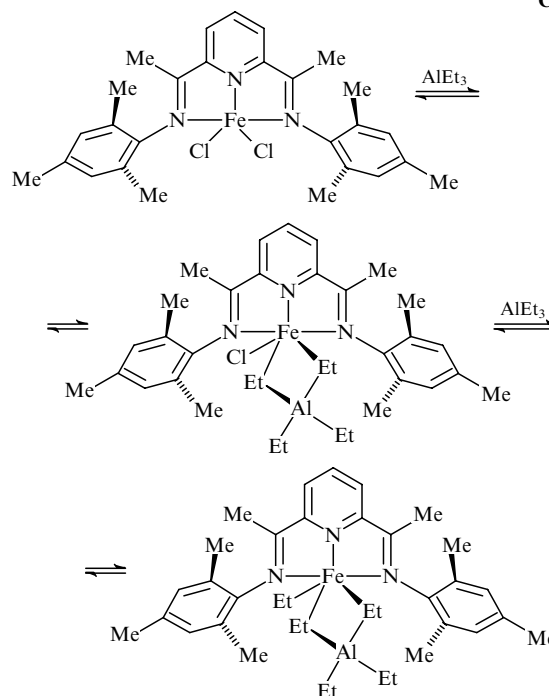
Ввиду перспективности бис(имино)пиридинных катализаторов несомненный интерес представляет исследование активных интермедиатов полимеризации. В системах на основе таких комплексов железа (LFeCl_2) Талзи с соавт.^{21, 210-212} методами ЯМР и ЭПР идентифицированы непосредственные предшественники активных частиц: нейтральные (при использовании триалкильных производных алюминия в качестве активаторов) или катонные комплексы железа(II), а не железа(III), как предполагалось в работе²¹³.

Механизм активации бис(имино)пиридинных комплексов железа(II) иллюстрирует схема 2. Для объяснения наблюдаемого бимодального молекулярно-массового распределения продуктов полимеризации Вангом с соавт.²¹⁴ на



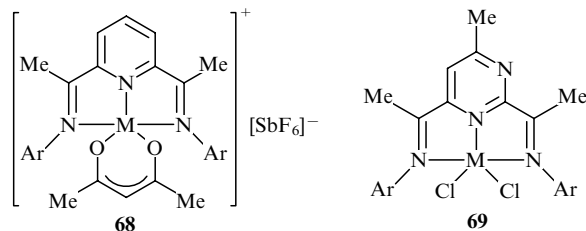
основании данных электронной спектроскопии предположено образование двух типов каталитически активных частиц (схема 3) при активации бис(имино)пиридинных хлоридных комплексов железа(II) триэтилалюминием. Попытка установить природу активных центров в таких системах предпринята в работах Барабанова с соавт.^{215, 216} Авторы оценили концентрацию таких центров и константу скорости продолжения цепи при ингибировании полимеризации путем добавления ^{14}CO . В системе с AlBu_3 обнаружены два типа активных центров. Предполагается, что более активные (менее стабильные) центры ответственны за образование низкомолекулярной полиэтиленовой фракции. Такие же измерения проведены в случае нанесенных систем; доля активных центров в нанесенных системах оказалась гораздо ниже, чем в гомогенных.^{199, 217}

Схема 3

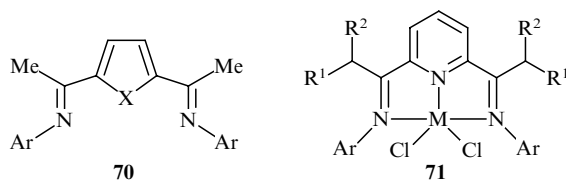


Разнообразие бис(имино)пиридинных комплексов обусловлено различным строением лигандов. Так, катонный комплекс **68** проявляет высокую активность в полимериза-

ции этилена при активации MAO или системой $\text{AlMe}_3 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.²¹⁸ Замена пиридинового кольца на пиридиновое (комплекс **69**) приводит к некоторому понижению активности катализатора.²¹⁹



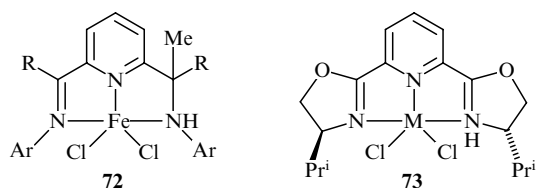
Попытки выделить комплексы с лигандами, в которых вместо пиридинового кольца присутствует пятичленный гетероцикл (соединения **70**), к успеху не привели.²¹⁹ При замене метильных групп в кетиминовых фрагментах на более объемные заместители образуются высокоактивные катализаторы полимеризации этилена **71**.²²⁰



$\text{X} = \text{N}, \text{H}, \text{O}, \text{S}$.

$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$.

В то же время N, N' -бис(дифенилметил)-2,6-бис(имино)пиридинные комплексы не взаимодействуют с этиленом, а N, N' -дифлуоренил-2,6-бис(имино)пиридинные проявляют высокую активность в его олигомеризации.^{193, 221} Несимметричные бис(имино)пиридинные комплексы железа показали высокую активность в полимеризации этилена.^{193, 222} Активность понижается на 1–2 порядка, если один (или оба) иминных фрагмента заменить нейтральными аминогруппами (комплекс **72**).²²³ Влияние различных заместителей при атомах азота иминных групп в бис(оксазолин)пиридино-вых (**73**),^{224, 225} а также бис(гидразон)пиридино-вых^{226, 227} комплексах железа и рутения изучалось в ряде работ. Предприняты попытки объяснить влияние заместителей в ароматических кольцах^{228–230} и активаторов^{231, 232} на поведение катализаторов полимеризации, а также на строение и молекулярную массу полимера.



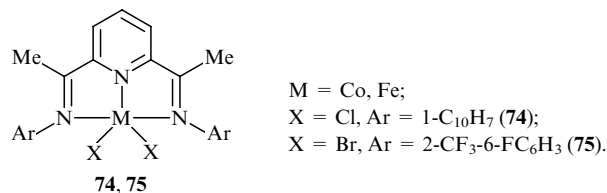
$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$.

$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$.

Бис(имино)пиридинные комплексы железа проявляют достаточно высокую активность в полимеризации пропилена.^{233, 234} Так, в работе Смолла и Брукхарта²³³ достигнута активность до $950 (\text{кг полипропилена}) \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$, причем полимеризация происходила с высокой долей 2,1-внедрения, содержание $[mm]$ -диад в получаемом низкомолекулярном полипропилене ($M_n \approx 6500$) достигало 67%. Эти катализаторы показали низкую степень внедрения α -олефинов, поэтому они мало пригодны для сополимеризации.¹⁵

2. Бис(имино)пиридинные комплексы кобальта(II)

Катализаторы полимеризации олефинов на основе комплексов кобальта(II) с бис(имино)пиридинными лигандами **64** ($\text{M} = \text{Co}$) были открыты одновременно с аналогичными комплексами железа(II).^{18, 19} Часто новые бис(имино)пиридинные лиганды изучали параллельно — и на железных, и на кобальтовых комплексах.^{18, 19, 187, 218, 219, 226, 228–230, 235–239} В некоторых работах исследованы нанесенные железные и кобальтовые катализаторы.^{205, 239} Интересно, что кобальтовые комплексы с лигандами, имеющими объемные полиароматические заместители при атомах азота, показали достаточно высокую активность в полимеризации этилена: так, активность кобальтового комплекса **74** достигает 673 против $950 (\text{кг ПЭ}) \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ для аналогичного комплекса железа при активации MAO.²⁴⁰ С увеличением объема заместителей в *орто*-положениях фенильных колец при атоме азота снижается активность и увеличивается молекулярная масса полимера. Чтобы получился полиэтилен, необходимо наличие двух заместителей в *орто*-положениях: в случае одного заместителя в продуктах преобладают низшие олигомеры. В целом комплексы кобальта на порядок менее активны в полимеризации этилена, чем аналогичные комплексы железа, и дают линейные полимеры с несколько более узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n редко превышает 10 для комплексов кобальта и может достигать нескольких десятков для комплексов железа).



$\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$;

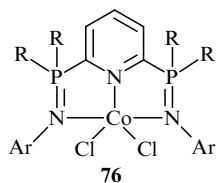
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Ar} = 1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ (**74**);

$\text{X} = \text{Br}, \text{Ar} = 2\text{-CF}_3\text{-6-FC}_6\text{H}_3$ (**75**).

Бис(имино)пиридинные комплексы кобальта проявили достаточную активность в полимеризации виниловых эфиров в присутствии MAO (комплексы железа показали существенно меньшую активность),²⁴¹ а также в сополимеризации этилена с метилциклопропанами.²⁴² Кобальтовые катализаторы, содержащие электроноакцепторные заместители, проявляют чрезвычайно высокую активность в селективной димеризации и олигомеризации α -олефинов. В частности, с участием катализатора **75** процесс димеризации пропилена в гекс-1-ен протекает с селективностью 72% при активности $19.3 (\text{кг продуктов}) \cdot (\text{г Co})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$; он также активен в полимеризации этилена — до $129\,000 (\text{кг ПЭ}) \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ (правда, только при времени полимеризации 2 мин).²⁴³ Это значение является рекордным для металлов девятой группы, а комплекс **75** — первый пример систем, для которых кобальтовый комплекс активнее железного аналога. Катализаторы **64** ($\text{M} = \text{Co}$; $\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{OMe}$) проявляют высокую селективность при образовании α -олефинов. Такие комплексы в комбинации с $[rac\text{-этиленбис(инденил)цирконий(IV)дихлоридом}]$ ²⁴⁴ или комплексом с вынужденной геометрией²⁴⁵ (метод «реакторного смешения») используют при полимеризации этилена для получения линейного полиэтилена низкой плотности с этильными, бутильными и иными длинными разветвлениями в боковой цепи.

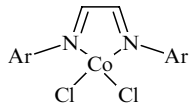
Из аналогов бис(имино)пиридинных комплексов кобальта(II) можно отметить соединения **76**: при введении

фосфонимидных фрагментов получают катализаторы с умеренной активностью.^{246, 247} При использовании бис(иминовых) комплексов кобальта **77** (в отличие от аналогичных никелевых структур) при полимеризации этилена в присутствии MAO образуются разветвленные олигомерные продукты.²⁴⁸



76

R = Ph, cyclo-C₆H₁₁;
Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃, 2,4,6-Me₃C₆H₂.

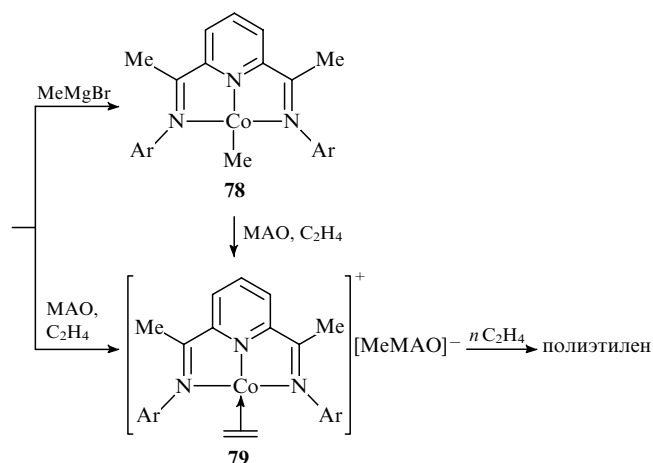
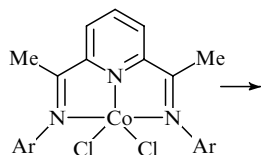


77

Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃.

Со строением активных интермедиатов в кобальтовых системах нет такой определенности, как в случае с аналогичными комплексами железа(II). Так, в некоторых работах утверждается, что активными частицами могут быть соединения кобальта(I).^{249, 250} Предполагаемый процесс активации в системах на основе бис(имино)пиридильных комплексов кобальта иллюстрирует схема 4. Авторы работы²⁴⁹ синтезировали предполагаемый предшественник активного интермедиата — комплекс кобальта(I) **78** — и показали, что после активации MAO образуется такой же полимер, что и в присутствии исходного комплекса кобальта(II), и с той же скоростью. Сам по себе комплекс **78** не может присоединять этилен, необходимо его перевести в активную катионную форму **79**.^{249, 251} В ходе ЯМР-спектроскопического исследования авторы идентифицировали наблюдаемые интермедиаты как ионные пары типа LMeCo(II)Cl–MAO или LMeCo(II)Me–MAO.²² Процессы активации бис(имино)пиридильных комплексов кобальта метилалюмоксаном изучали также методом электронной спектроскопии.²⁵²

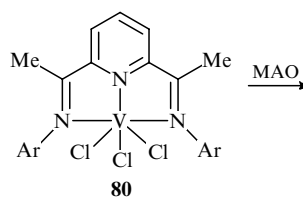
Схема 4



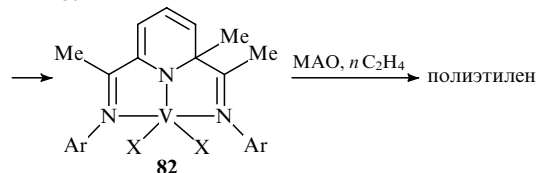
3. Комплексы ванадия(III) и хрома(III) с бис(имино)пиридильными и другими азотсодержащими хелатными лигандами

Вскоре после появления бис(имино)пиридильных комплексов железа(II) и кобальта(II) были разработаны аналогичные катализаторы на основе других металлов. Так,

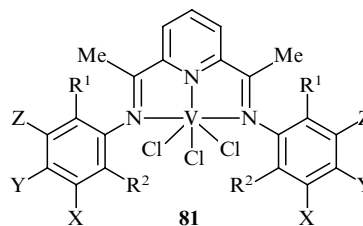
Гамбаротта с соавт.²⁵³ установил высокую активность комплекса ванадия **80** в полимеризации этилена (до 3300 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹) в присутствии MAO. Полученные полимеры имели бимодальное молекулярно-массовое распределение, значение M_w/M_n достигало 50. Несколько лет спустя Шмидт с соавт.^{254, 255} систематически исследовал влияние заместителей в арильных кольцах на активность катализаторов **81** и свойства получающихся продуктов. Установлено, что при использовании комплексов ванадия (в отличие от аналогичных комплексов железа(II)) образуются преимущественно олигомерные продукты.²⁵⁵ Низкомолекулярный полиэтилен получался, только если арильные кольца содержали не менее двух достаточно объемных заместителей (Et, Prⁱ). Введение же электроакцепторных заместителей в *орто*- и *пара*-положения фенильного кольца лишь иногда приводило к повышению активности.²⁵⁵ Грасси с соавт.²⁵⁶ установил низкую активность подобных комплексов в присутствии MAO или Al₂Et₃Cl₃ в процессах гомо- и сополимеризации бутадиена с этиленом. Механизм активации ванадиевых катализаторов пока не совсем ясен. Так, в работе²⁵³ обнаружено, что при добавлении избытка MAO к катализатору **80** происходит алкилирование лиганда. Авторы полагают, что получившийся комплекс **82** (X = Cl) катализирует полимеризацию этилена. Процессы активации ванадиевых катализаторов изучали методом электронной спектроскопии.²⁵⁷ Авторы интерпретировали полученные данные в пользу образования комплекса **82** (X = Me) — предшественника активного интермедиата.



80



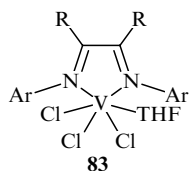
Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃; X = Cl, Me.



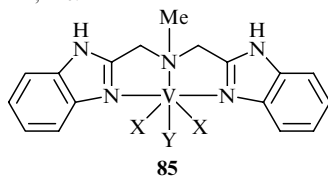
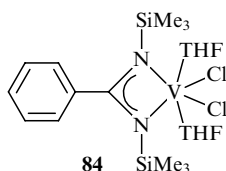
81

R¹, R² = H, Alk; X, Y, Z = H, Alk, Cl, Br.

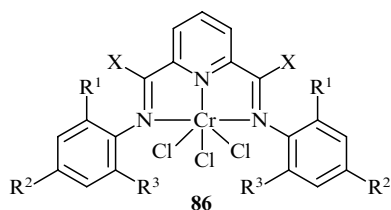
Бис(иминовые) комплексы ванадия(III) **83** показали низкую активность в полимеризации этилена в присутствии MAO и AlEt₂Cl.²⁵⁸ Катализаторы **84**, нанесенные на модифицированный MgCl₂, напротив, довольно активны (до 3100 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹); получается полиэтилен с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением (M_w до 7·10⁵, M_w/M_n = 2.0–2.3).²⁵⁹ Бис(бензимидазол)аминные комплексы ванадия(III) **85** проявили высокую активность в полимеризации этилена в присутствии AlMe₂Cl, получен полиэтилен с M_w до 10⁶ и M_w/M_n = 2.4–3.3.²⁶⁰



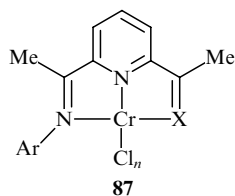
R = H, Me.

X = Y = Cl; X = OPrⁱ, Y = O.

Число работ по бис(имино)пиридилным комплексам хрома(III) пока невелико. В 2002–2003 годах появились первые публикации с описанием синтеза бис(имино)пиридилных комплексов хрома(III) **86** (см.²⁶¹) и результатами изучения их каталитической активности в полимеризации этилена в присутствии MAO, AlBu₃ⁱ и триизобутилалюмоксана.²⁶² Полученные полимеры, как правило, имели невысокую молекулярную массу (M_w до нескольких десятков тысяч) и узкое молекулярно-массовое распределение (отношение M_w/M_n = 1.3–1.9 — самое низкое для бис(имино)пиридилных комплексов различных металлов) при очень высокой активности (так, в случае $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$ активность достигала 25 000 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹ в присутствии MAO и 15 000 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹ в присутствии AlBu₃ⁱ, время полимеризации 30 мин). При систематическом изучении влияния заместителей выявлены тенденции, общие для всех бис(имино)пиридилных комплексов: для достижения высокой активности необходимо наличие заместителей в *ortho*-положениях арильных колец, а увеличение объема таких заместителей приводит к снижению активности и росту молекулярной массы полимера.

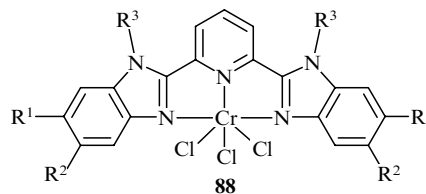
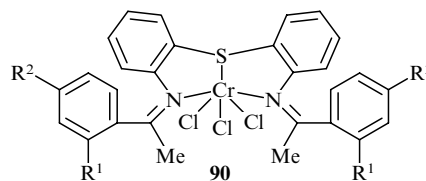
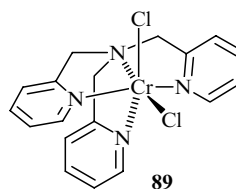
X = Me, Ph; $R^1, R^2, R^3 = \text{H, Alk, AlkO, CF}_3$.

Смолл с соавт.²⁶³ рассмотрел ряд других, в том числе несимметричных, комплексов типа **87** и исследовал их каталитические свойства в первую очередь в реакции олигомеризации этилена. Оказалось, что при комнатной температуре моноиминные комплексы **87** (X = O) как катализаторы полимеризации этилена ($M_w = 34 \cdot 10^3 - 103 \cdot 10^3$) проявляют среднюю активность, а при повышенной (80–100°C) ведут себя подобно бис(иминовым) (получается низкомолекулярный ПЭ, активность катализатора — до 14 000 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹).



X = O, NAr'; n = 2, 3.

Накаяма с соавт.²⁶⁴ рассмотрел ряд комплексов хрома(III) с галогензамещенными бис(имино)пиридилными лигандами. В присутствии MMAO такие комплексы показали активности от умеренной до высокой. Из аналогов бис(имино)пиридилных комплексов можно выделить соединение **88**, при использовании которого наряду с низкомолекулярным полиэтиленом образуется смесь олигомерных продуктов.²⁶⁵ Комплексы хрома(II) и хрома(III) с трис(пиридилметил)амином (ТРА) **89** проявляют низкую активность в полимеризации этилена.^{266, 267} Комплексы **90**, содержащие донорный атом серы, показали умеренные активности в присутствии MMAO (72–188 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹), при этом получен сравнительно высокомолекулярный линейный продукт (M_w до $3.94 \cdot 10^5$).²⁶⁸

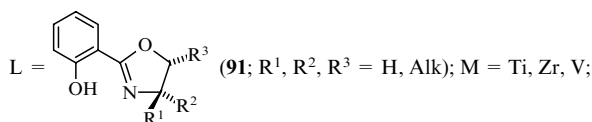
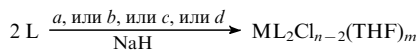
 $R^1, R^2, R^3 = \text{H, Alk.}$  $R^1, R^2 = \text{H, Me.}$

Следует отметить, что бис(имино)пиридилные комплексы хрома и ванадия пока не нашли столь широкого применения для полимеризации этилена, как комплексы железа. Отчасти это можно объяснить тем, что они появились позже комплексов железа и кобальта, отчасти — их меньшей каталитической активностью и более низкой молекулярной массой получаемых полимеров. В литературе также встречаются описания бис(имино)пиридилных комплексов циркония(IV), титана(III), титана(IV) и марганца(II),^{269, 270} однако перспективы их практического использования представляются сомнительными вследствие низкой активности.

С учетом перечисленных выше особенностей бис(имино)пиридилных комплексов можно сказать, что наибольшие активности в полимеризации этилена проявляют комплексы железа(II) и хрома(III), причем на железных катализаторах получается полиэтилен с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n > 10$), а на хромовых — с узким ($M_w/M_n < 10$, иногда до 1.3–1.9). Комплексы кобальта(II), как и ванадия(III), менее активны; как правило, у полученных полимеров $M_w/M_n < 10$ и более низкая молекулярная масса, чем при использовании катализаторов на основе железа и хрома. На ванадиевых катализаторах получают в основном олигомерные продукты. Во всех случаях характеристики продуктов сильно зависят от заместителей в ароматических кольцах при атомах азота иминных групп.

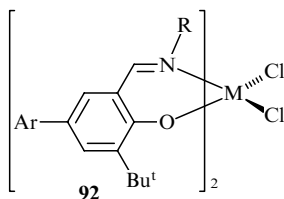
V. Комплексы с феноксииминовыми, пирролилиминовыми и подобными лигандами

В 1995 г. исследовательской группой под руководством Флориани были синтезированы первые катализаторы полимеризации этилена на основе комплексов титана(III), титана(IV) и циркония(IV) с *N,O*-донорными бис(гидроксифенилоксазолиновыми) лигандами **91**, однако они показали очень низкую активность.^{271, 272}

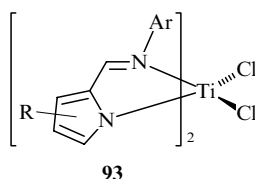


$a - \text{TiCl}_3(\text{THF})_3, b - \text{TiCl}_4(\text{THF})_2, c - \text{ZrCl}_4(\text{THF})_2, d - \text{VCl}_3(\text{THF})_3.$

Позже, в конце 1990-х годов, появились сообщения^{273, 274} о синтезе новых высокоактивных катализаторов полимеризации олефинов на основе комплексов металлов четвертой группы с бис(феноксииминовыми) лигандами **92**. В зависимости от заместителей активность представленных катализаторов достигала и даже превышала активность металлоценовых систем. Некоторые комплексы оказались способны катализировать процессы «живой» полимеризации этилена, стереоспецифической полимеризации пропилена и даже сополимеризации этилена и α -олефинов с полярными сомономерами.^{23, 275} Позже появились высокоэффективные бис(пирролилиминовые) катализаторы **93**.²⁴



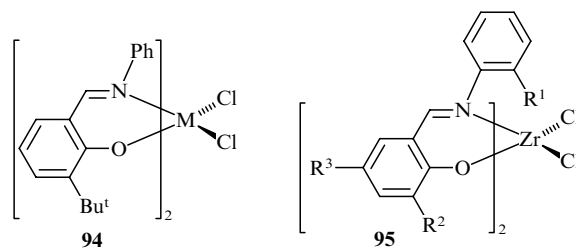
$\text{R} = \text{Ph}, \text{полифторфенил}, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$.



$\text{R} = \text{Alk}.$

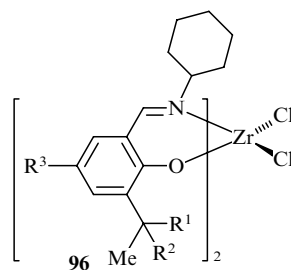
1. Комплексы циркония с феноксииминовыми лигандами

Уже в первых работах Фуджита с соавт.^{276–278} установил оптимальную структуру лиганда, при которой комплексы **94** являются активными катализаторами полимеризации этилена при их активации MAO. Если титановый и гафниевый комплексы были просто высокоактивными (3300 и 6500 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹ соответственно), то циркониевый комплекс показал рекордную активность — 519 000 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹ при 25°C и времени полимеризации 5 мин. Циркониевый катализатор **94** в значительной степени сохранял активность в течение по крайней мере 30 мин при комнатной температуре. Максимум активности в присутствии MAO приходился на 40°C (587 000 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹); при этом получен полиэтилен с $M_w = 10^4$. Однако если в качестве активатора использовали комбинацию $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 + \text{AlBu}^i_3$, активность резко падала (до 11 000 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹ при 50°C), причем получали сверхвысокомолекулярный полиэтилен ($M_w = 5 \cdot 10^6$) (см.²⁷⁹). Свойства катализаторов сильно зависели от наличия заместителей в арильном кольце и анилиновом фрагменте: так, при введении алкильных заместителей ($\text{R}^1 = \text{Alk}$) в *орто*-положение анилинового кольца (комплекс **95**) понижалась активность катализатора и повышалась молекулярная масса полимера в присутствии MAO.²⁸⁰

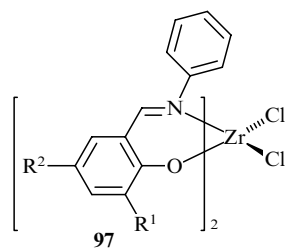


$\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}.$

Дальнейшее развитие данной каталитической системы происходило в основном в направлении варьирования лигандов. Подбором объемного заместителя R^2 удалось повысить активность: комплекс **95** ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CMe}_2\text{Ph}, \text{R}^3 = \text{Me}$) показал активность $2.1 \cdot 10^6$ (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹·бар⁻¹ (см.²⁷⁹). При замене анилина на циклогексиламин активность этих катализаторов еще больше повышалась: так, комплекс **96** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^3 = \text{OMe}$) в присутствии MAO показал активность 9 350 000 (кг ПЭ)·моль⁻¹·ч⁻¹ при давлении 9 бар, температуре 75°C и времени полимеризации 15 мин.^{23, 280, 281} Фуджита с соавт.²⁷⁹ предложил обозначать эти высокоактивные катализаторы термином «FI Catalysts».



В присутствии большинства бис(феноксииминовых) комплексов циркония получают полиэтилен с достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.1–2.5$), а в присутствии комплексов **97** — с тримодальным распределением (каждый максимум имеет $M_w/M_n \approx 2$), причем долю высокомолекулярных фракций можно регулировать путем изменения температуры.²⁸² Авторы связали это с возможностью сосуществования в равновесии нескольких координационных изомеров катализатора.



$\text{R}^1 = \text{Bu}^t, \text{R}^2 = \text{H};$
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CMe}_2\text{Ph}.$

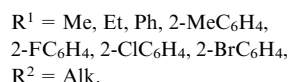
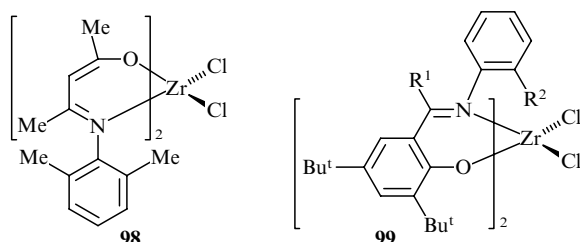
Циркониевые системы в присутствии MAO и $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 + \text{AlBu}^i_3$ способны катализировать полимеризацию пропилена,²⁷⁷ а также сополимеризацию этилена с пропиленом^{279, 280} с внедрением 20–30% пропилена, в том числе с образованием сверхвысокомолекулярного сополимера ($M_w = 10.2 \cdot 10^6$).²⁸³ Обзор каталитических свойств феноксииминовых катализаторов, а также строения получаемых полимеров можно найти в работах^{284, 285}.

Обнаружено, что помимо MAO и $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ данные катализаторы могут работать в присутствии и других активаторов, например AlEt_3 и молибденофосфорного гетерополисоединения²⁸⁶ или просто триалкильных производных алюминия.²⁸⁷ В последнем случае молекулярная масса про-

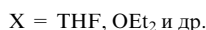
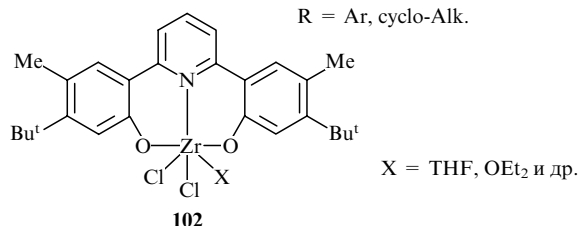
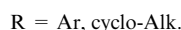
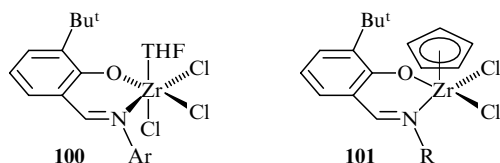
дуктов выше и их молекулярно-массовое распределение шире, чем при активации MAO, при сопоставимых величинах активности. В работах^{288, 289} активатором и носителем для бис(феноксиминовых) комплексов циркония, титана и ванадия служила система $MgCl_2 + R_mAl(OR)_n$. Предложены также высокоактивные «самоиммобилизованные» циркониевые и титановые системы, содержащие аллильный заместитель в анилиновом кольце, причем для «самоиммобилизованных» катализаторов характерно более широкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 3.5 - 19.2$), чем для аналогичных гомогенных систем ($M_w/M_n < 3$).²⁹⁰

Механизм полимеризации на бис(феноксиминовых) комплексах циркония пока мало изучен. Макио и Фуджита²⁹¹ предприняли попытку зафиксировать активные интермедиаты методом ЯМР 1H , однако полученные данные недостаточно информативны.

Из аналогов бис(феноксиминовых) комплексов циркония следует упомянуть бис(кетиминатные) комплексы **98**, проявляющие умеренные активности в полимеризации этилена.²⁹² Синтезированы высокоактивные бис(феноксикетиминные) комплексы **99**: при введении в иминную группу заместителей R^1 активность катализатора и молекулярная масса полиэтилена возрастают.²⁹³



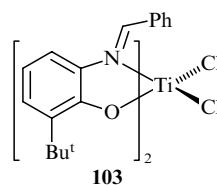
Показательно, что удаление одного феноксиминового лиганда или замена его на циклопентадиенильный приводит к существенному снижению активности комплексов **100**, **101**.^{82, 294} Комплексы **102** с тридентатными *N,O,O*-донорными лигандами показали высокую активность в полимеризации этилена и сополимеризации этилена с пропиленом в присутствии MAO (до $5700 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ при 25°C и времени полимеризации 5 мин) и $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 + \text{AlBu}_3$ (до $36\,590 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ в аналогичных условиях). Повышение температуры приводило к снижению молекулярной массы полимера и сужению молекулярно-массового распределения вследствие ускорения процессов переноса цепи.²⁹⁵ Также высокую активность проявили катализаторы, в которых феноксиминовые



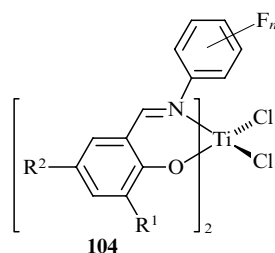
лиганды связаны полиметиленовым мостиком.²⁹⁶ Циркониевые комплексы с бис(феноксиминовыми) лигандами с мостиками других типов показали умеренные активности в полимеризации^{297–299} и олигомеризации этилена.^{300, 301}

2. Комплексы титана с феноксиминовыми лигандами

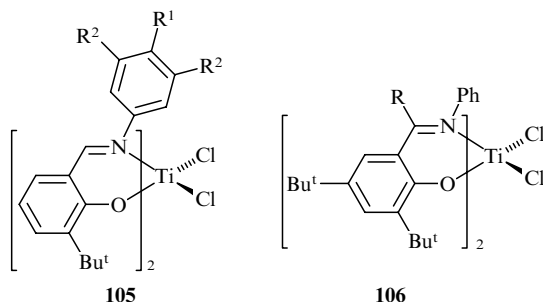
В отличие от циркониевых титановые комплексы с бис(феноксиминовыми) лигандами не проявляют высокой полимеризационной активности, но образующиеся полимеры имеют более высокую молекулярную массу. Так, титановые комплексы **94** (см.^{276–280, 302}) в присутствии MAO проявили активность $2280 - 4150 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ в полимеризации этилена; получен высокомолекулярный полиэтилен ($M_w = 2.9 \cdot 10^5 - 8.8 \cdot 10^5$) при $25 - 75^\circ\text{C}$. В присутствии $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 + \text{AlBu}_3$ этот комплекс показал меньшую активность, однако получен сверхвысокомолекулярный полиэтилен ($M_w = 3.9 \cdot 10^6 - 5.9 \cdot 10^6$). Отметим, что титановый комплекс **94** можно восстановить триизобутилланомином до феноксиминового соединения, которое активно в гомополимеризации высших олефинов, в частности гекс-1-ена.³⁰³ Структурно близкий *N*-бензилиденный комплекс **103** также показал высокую активность в полимеризации этилена в присутствии MAO или $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 + \text{AlBu}_3$; был получен высокомолекулярный полиэтилен.³⁰⁴



Наиболее интересные свойства обнаружены у катализаторов с электроноакцепторными заместителями в анилиновом кольце. Так, установлено, что комплексы **104** ($R^1 = \text{Bu}^t$, $R^2 = \text{H}$) способны вести «живую» полимеризацию этилена³⁰⁵ и пропилена в присутствии MAO с высокой синдиоспецифичностью ($[rr]$ до $87 - 93\%$, $M_w/M_n \sim 1.1$),^{306, 307} причем для реализации механизма «живой» полимеризации достаточно введения одного атома фтора в *орто*-положение анилинового фрагмента, а наиболее высокие активности (до $36\,000 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ при 50°C) проявил катализатор с пентафторированным кольцом, причем полимер характеризовался наивысшей молекулярной массой ($M_n = 4.24 \cdot 10^5$).^{23, 308} Комплексы с атомами фтора только в *мета*- и/или *пара*-положениях анилинового кольца также высокоактивны, однако не являются катализаторами «живой» полимеризации ($M_w/M_n = 1.78 - 2.18$).^{23, 305–308} Характерно, что при введении электроноакцепторных заместителей в салицилальдиминовое кольцо полимеризация в присутствии бис(феноксиминовых) комплексов титана **104** ($R^1 = R^2 = \text{I}$; $F_n = 2,6\text{-F}_2$) перестает быть «живой» и активность катализатора снижается; комплексы **104** способны катализировать процессы получения блок-сополимеров со стиролом.^{309–311} Отметим, что во всех случаях время полимеризации было очень мало — от 1 до 5 мин.

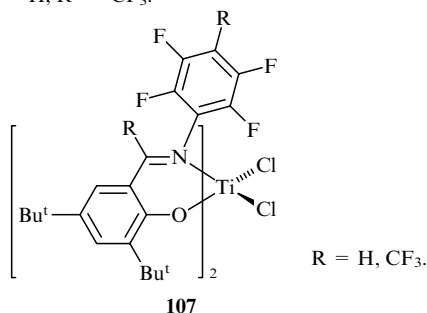


С использованием фторированных феноксииминовых комплексов титана были получены блок-сополимеры этилена с пропиленом.³¹² Для достижения высокой активности можно вводить в качестве заместителей трифторметильные группы (**105**), причем с увеличением числа электроноакцепторных групп возрастают как активность катализаторов, так и молекулярная масса полимеров.³¹³ Коатс с соавт.³¹⁴ обнаружил, что в качестве катализаторов «живой» полимеризации этилена можно использовать комплексы титана **106** с феноксикетиминовыми лигандами, не содержащими электроноакцепторных заместителей в анилиновом кольце. Если применять комплексы **107**, получается полиэтилен со сравнительно широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 4-5$).³¹⁵



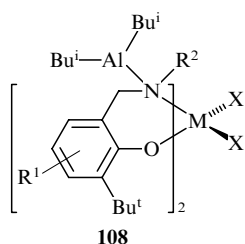
$R^1 = CF_3, R^2 = H;$
 $R^1 = H, R^2 = CF_3.$

$R = H, Me, Et, Ph.$



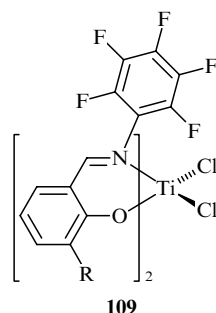
$R = H, CF_3.$

Ряд интересных свойств проявляют фторированные феноксииминовые катализаторы **104** в «живой» полимеризации пропилена.^{306, 307} В частности, в присутствии MAO получается синдиотактический полипропилен с высокой температурой плавления (до 149–156°C).³¹⁶ Весьма необычно то, что продолжение цепи происходит по механизму 2,1-внесения.^{317, 318} Если в качестве сокатализатора применять $Ph_3CB(C_6F_5)_4 + AlBu_3^i$, получается высокомолекулярный атактический полипропилен; при использовании циркониевых и гафниевого аналогов комплекса **104** с этим сокатализатором образуется изотактический полипропилен.³¹⁹ Причину этого авторы видят в восстановлении иминной связи с образованием феноксиаминовых соединений **108**, которые обладают другими каталитическими свойствами.³²⁰ В частности, они менее активны, чем феноксиимины; их активность в полимеризации высших олефинов возрастает в ряду гекс-1-ен < окт-1-ен < дец-1-ен < 4-метилпент-1-ен.



$R^1 = Alk; R^2 = X = Bu^i.$

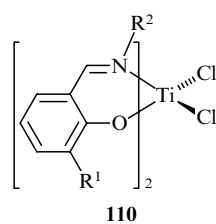
Бис(феноксииминовые) комплексы можно применять в качестве катализаторов сополимеризации этилена с высшими олефинами. В работе³²¹ изучена сополимеризация этилена с пропиленом, гекс-1-еном и норборненом на бис(феноксииминовых) комплексах титана **94**. Комплексы **109** могут катализировать процессы получения блок-сополимеров с гекс-1-еном, окт-1-еном, дец-1-еном с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.1-1.3$) и содержанием сомономера до 30%.³²² Реакции гомополимеризации высших α -олефинов (C_6-C_{10}) в присутствии бис(феноксииминовых) комплексов титана и $Ph_3CB(C_6F_5)_4 + AlBu_3^i$ рассмотрены в работе Фуджиты с соавт.³²³; получены атактические полиолефины с высокой молекулярной массой ($M_w = 8.5 \cdot 10^5 - 1.5 \cdot 10^6$).



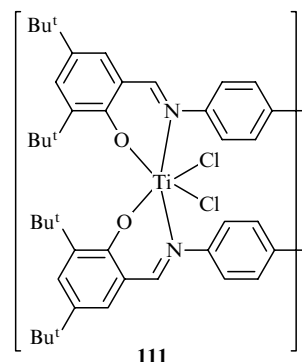
$R = H, Me, Bu^i, Pr^i, cyclo-C_6H_{11}.$

Поиск других сокатализаторов принес свои результаты. В частности, для получения полиэтилена³²⁴ и синдиотактического полипропилена³²⁵ фторированные катализаторы были активированы изобутилалюминий-2-этил-1-гексоксидом ($Bu^i_mAl(OR)_n$) на $MgCl_2$. Подобные сокаталитические системы использованы для активации феноксииминовых комплексов титана, циркония и ванадия.²⁸⁸ Появились первые работы по твердофазным феноксииминовым системам. Например, Клаппер с соавт.³²⁶ наносил бис(феноксииминовый) комплекс титана на латексные частицы; получен сверхвысокомолекулярный ($M_w > 6 \cdot 10^6$) полиэтилен с $M_w/M_n = 3$.

В ряде работ варьировалось строение феноксииминовых лигандов. Комплексы **110** с объемными заместителями в анилиновом кольце проявили низкие активности.³²⁷ Бравая с соавт.³²⁸ синтезировала биядерный титановый комплекс **111**, который в присутствии MAO показал высокую активность в полимеризации этилена, получен высокомолекулярный полиэтилен ($M_n = 2.5 \cdot 10^6$).

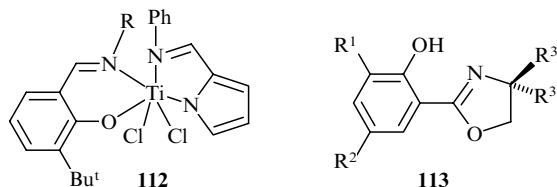


$R^1 = H, R^2 = Ph,$
 $2,6-Me_2C_6H_3, 2,6-Pr_2C_6H_3,$
 $2,6-F_2C_6H_3, 1-C_{10}H_7;$
 $R^1 = F, R^2 = 2,6-F_2C_6H_3.$

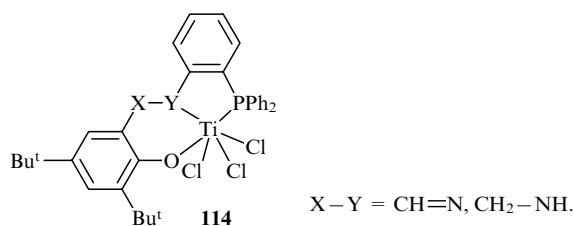


Бохман с соавт.⁸² синтезировал моноциклопентадиенильные монофеноксииминовые и феноксиаминовые комплексы титана, аналогичные циркониевым комплексам **101**, активные в полимеризации 1-алкенов в присутствии MAO. Моносалицилальдиминные соединения, например титановые аналоги комплексов **100**, имеют сравнительно невысокую активность (до 440 (кг ПЭ) · моль⁻¹ · ч⁻¹ · бар⁻¹).^{294, 329} Синтезированы гибридные салицилальдимина-пирролимиди-

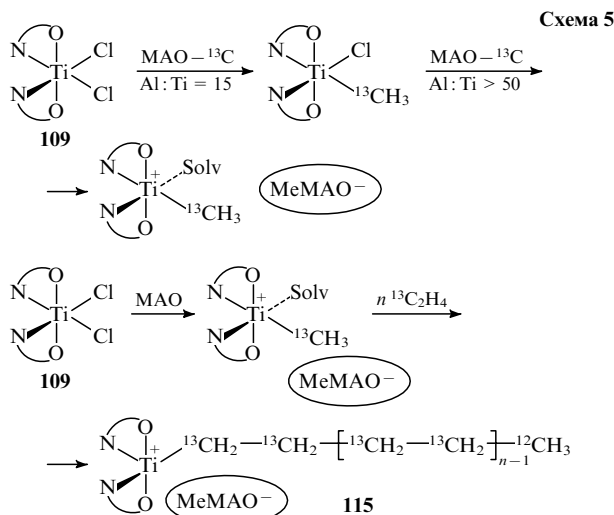
натные катализаторы **112**, проявившие очень высокую активность (до $85\,000\text{ (кг ПЭ)}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$, время полимеризации 2 мин, 20°C), однако не способные вести «живую» полимеризацию.³³⁰ Недавно обнаружено, что комплексы титана и циркония L_2MCl_2 с салицилоксазолиновыми лигандами **113** с заместителями $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H, Me, Pr}^i, \text{Bu}^i$ являются весьма активными катализаторами полимеризации этилена (до $280\,000\text{ (кг ПЭ)}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{бар}^{-1}$, время полимеризации 1 мин, 22°C).³³¹


$$R = \text{Ph, C}_6\text{F}_5.$$

Танг с соавт.³³² показал, что комплексы титана **114** с триден-
татными *N,O,P*-донорными лигандами активны в полимериза-
ции этилена в присутствии ММАО, а также способны
катализировать процессы сополимеризации этилена с про-
пиленом, гексеном и норборненом. Отметим, что фенокси-
иминовые и аналогичные комплексы циркония и особенно
титана, как правило, очень быстро дезактивируются,
поэтому большинство авторов ограничивается при расчете
каталитических активностей начальным участком полимериза-
ционных кривых (1–5 мин).



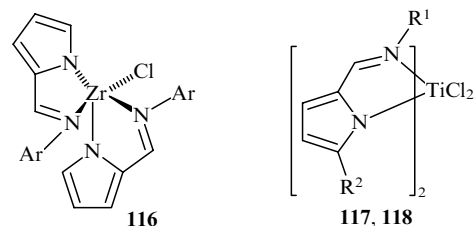
В случае титановых феноксиминовых катализаторов активные интермедиаты изучены более подробно, чем в случае циркониевых аналогов. Так, Фуджита с соавт.²⁸⁹ идентифицировал с помощью метода ЯМР ^1H ряд комплексов титана(IV) в каталитической системе **109** ($\text{R} = \text{Bu}^t$) с MAO. Позже Талзи с соавт.³³³ методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F зафиксировал и идентифицировал ряд катионных интермедиатов, в том числе частицу **115** в системах **109** ($\text{R} = \text{Bu}^t$) с MAO (схема 5), а также с $\text{AlMe}_3 + \text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Уста-



новлено, что основными путями дезактивации активных частиц является восстановление металла до титана(III) и перенос феноксииминового лиганда на алюминий с образованием LAlMe_2 .

3. Комплексы металлов четвертой группы с пирролилиминовыми лигандами

Первые комплексы металлов четвертой группы с пирро-
лилиминовыми лигандами были синтезированы и опробованы в реакциях полимеризации в работах Фуджиты с соавт.^{24, 334, 335} и Бохмана с соавт.³³⁶ Циркониевый комплекс **116** проявил умеренную активность в полимеризации этилена в присутствии MAO ($63.8 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$), тогда как титановые комплексы **117** оказались гораздо активнее — до $33\,200 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ (в присутствии MAO, $R^1 = \text{cyclo-C}_8\text{H}_{15}$), причем был получен линейный высокомолекулярный полиэтилен ($M_w = 3.1 \cdot 10^6$). При использовании в качестве сокатализатора $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 + \text{Bu}_3^i\text{Al}$ активность снижается в несколько раз, а M_w возрастает (до $4.9 \cdot 10^6$), как и в случае феноксииминовых катализаторов (см. выше). Позднее было показано,³³⁷ что комплекс **117** ($R^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) способен катализировать «живую» сополимеризацию этилена с норборненом, при этом внедрение сомономера достигает 44–48% и образуется продукт с M_n до $8 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n = 1.1–1.2$. Фуджита с соавт.²⁴ предложил обозначать бис(пирроллилиминовые) катализаторы общим термином «PI Catalysts».

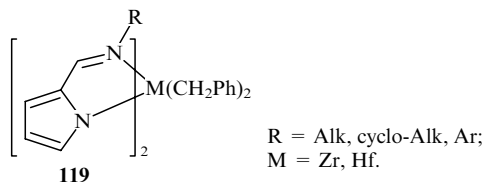

$$\text{Ar} = 2,6\text{-Pr}_2^i\text{C}_6\text{H}_3.$$

117: $R^2 = H$: $R^1 = Et, Ph, n-C_6H_{13},$
cyclo- $C_6H_{11}, cyclo-C_8H_{15}$;

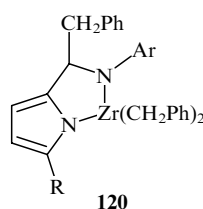
118: $R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = \text{H, Me, Bu}^t, \text{SiMe}_3$.

Бис(пирролилиминовые) комплексы титана более активны, чем циркониевые аналоги, поэтому исследования именно титановых комплексов получили дальнейшее развитие. Для достижения высокой активности в таких комплексах не обязательно наличие объемного заместителя вблизи активного центра: в ряду катализаторов **118** наибольшую активность проявляет комплекс с $R^2 = H$.²⁴ Вероятно, более высокий уровень внедрения пропилена (до 20–30% против 4.5% для феноксииминовых систем) и гекс-1-ена (до 1.9% против 0.4% для феноксииминовых) при сополимеризации этилена с этими сомономерами можно объяснить большей открытостью центрального атома в пирролилиминовых комплексах.^{24, 321} Аналогичная картина наблюдалась и при сополимеризации этилена с норборненом.²⁴ Результаты исследования «живой» сополимеризации этилена с норборненом подробно изложены в работах^{24, 337}. Анализ структуры сополимера показал, что в нем преобладают чередующиеся звенья норборнен–этилен. Любопытно, что гомополимеризация этилена не носит характера «живой» полимеризации (получен полиэтилен с $M_w/M_n = 2.1$), а норборнен вообще не полимеризуется.³³⁸ Авторы впервые получили блок-сополимеры этилена с норборненом, в которых присутствуют полиэтиленовые и чередующиеся этилен-норборненовые сегменты.^{338, 339} В теоретической работе³⁴⁰ проведены расчеты процессов внедрения этилена по связи металл–углерод, реализующихся при полимеризации на бис(пирролилиминовых) катализаторах.

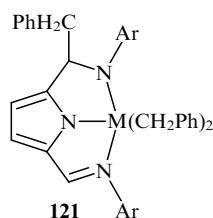
Помимо бис(пирролилиминовых) комплексов титана изучены аналогичные комплексы циркония и гафния. В отличие от комплексов **117**,³³⁶ соединения **119** при активации MAO или $B(C_6F_5)_3 + AlBu_3$ показали очень высокие активности при полимеризации этилена — до $22\,900\text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$, причем циркониевые комплексы примерно на порядок активнее гафниевых.^{341, 342}



При исследовании разнолигандных титановых комплексов **112** с одним пирролилиминовым и одним феноксииминовым лигандами показано, что они способны катализировать сополимеризацию этилена не только с норборненом, но и с гекс-1-еном и циклопентеном (в последнем случае внедрение сомономеров достигало 37 мол.%).^{329, 343} Машима с соавт.^{344–346} синтезировал и исследовал ряд комплексов **120**, **121**, активных в присутствии MAO или MMAO в полимеризации этилена. Однако по активности они уступают бис(пирролилиминовым) комплексам титана.



Ar = 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

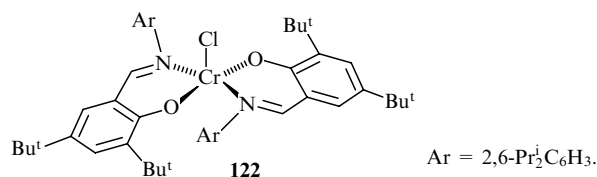


M = Zr, Hf; Ar = 2-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2,6-Me₂C₆H₃, 2,6-Pr₂C₆H₃.

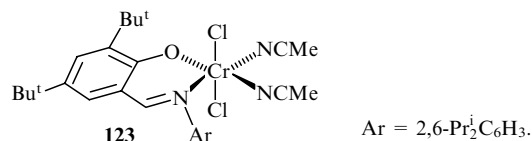
Таким образом, бис(пирролилиминовые) комплексы титана обладают весьма привлекательными каталитическими свойствами: они более активны в полимеризации этилена, чем металлоценовые системы, катализируют сополимеризацию этилена с норборненом (с высоким уровнем внедрения норборнена) в режиме «живой» сополимеризации, в их присутствии образуются блок-сополимеры этилена с норборненом.

4. Феноксииминовые и пирролилиминовые комплексы других металлов и их аналоги

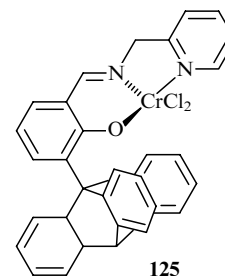
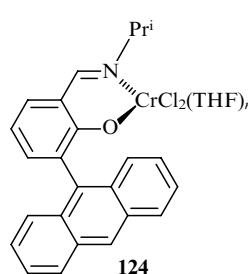
Среди известных к настоящему времени феноксииминовых и пирролилиминовых комплексов металлов наибольшую каталитическую активность в полимеризации этилена проявляют соединения титана и циркония. Аналогичные комплексы других металлов также способны катализировать этот процесс. Так, бисхелатный комплекс хрома **122** показал активность до $96\text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ с $AlEt_2Cl$ в качестве активатора.³⁴⁷



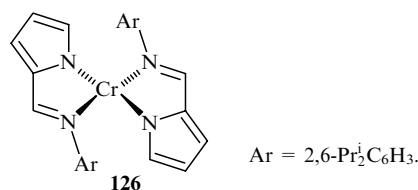
Более активен монохелатный феноксииминовый комплекс **123** ($130\text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$),³⁴⁸ причем $AlEt_2Cl$ в качестве активатора также более эффективен, чем MAO.



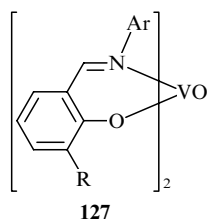
Монохелатный комплекс **124** с объемным антраценильным заместителем лучше активируется метилалюмоксаном, при этом получается сверхвысокомолекулярный полиэтилен.³⁴⁹ В результате скрининга множества лигандов был найден комплекс **125** (и ряд ему подобных) с тридентатным O,N,N-донорным лигандом. Комплексы этого типа показали высокую активность в полимеризации этилена ($6970\text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$, образовывался линейный низкомолекулярный полиэтилен).^{349, 350}



Пирролилиминовые комплексы хрома менее активны, чем аналогичные комплексы титана. Катализатор **126** в сочетании с $AlEt_2Cl$ проявил активность до $70\text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ (см.³⁵¹). Позже было показано,³⁵² что для активации комплекса **126** можно использовать $AlMe_2Cl$, при этом молекулярная масса полимеров возрастает и сужается молекулярно-массовое распределение; в присутствии MAO комплекс **126** не проявляет заметной активности.³⁵²



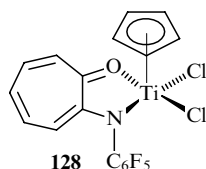
Из прочих катализаторов можно назвать бис(феноксииминовые) комплексы ванадия; в частности, соединения **127** (R = H, Ar = Ph) в сочетании с гетерогенным активатором $MgCl_2 + Et_mAl(OEt)_{3-m}$ (OEt — 2-этил-1-гексокси) проявляет высокую активность в полимеризации этилена при высокой температуре ($65\,000\text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ при 75°C), а также в сополимеризации этилена с пропиленом ($M_w = 697\,000$, содержание пропилена 21.3 мол.%). Отметим, что соединения **127** — первые высокоактивные термически устойчивые одноцентровые катализаторы полимеризации на основе ванадия.^{285, 353} Редшоу с соавт.³⁵⁴ для активации комплексов **127** (R = CH(2-OHC₆H₄)₂, Ar = 2,6-Pr₂C₆H₃) использовал $AlMe_2Cl$. Найлены несколько меньшие активности (до $24\,900\text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ при 75°C); в качестве реактиватора добавляли этилтрихлор-ацетат, позволяющий повысить термическую устойчивость и удлинить срок службы катализатора.



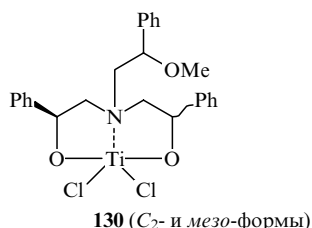
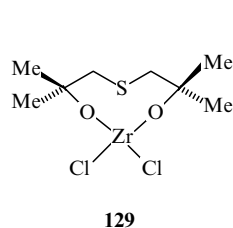
Следует также упомянуть монофеноксииминные комплексы алюминия(III), проявившие в присутствии AlEt_3 или AlMe_3 и $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ низкую активность в полимеризации этилена и пропилена.^{355–357}

VI. Другие комплексы

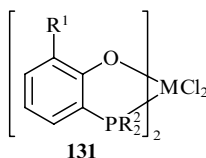
Выше рассмотрены основные комплексы, полученные в конце 1990-х – начале 2000-х годов и использующиеся в качестве катализаторов полимеризации олефинов. Однако следует отметить также ряд других комплексов, появившихся в последнее время, которые могут оказаться перспективными в будущем. Так, синтезированы комплексы титана(IV) **128** с аминотрополоновыми лигандами, которые в сочетании с MAO могут катализировать полимеризацию этилена и пропилена с активностями, сопоставимыми с активностями металлоценовых катализаторов.^{174, 358, 359}



Карпантьс с соавт.³⁶⁰ синтезировал и охарактеризовал ряд комплексов титана и циркония с диалкоксидными лигандами, содержащими сульфидный мостик; некоторые из них в присутствии MAO показали высокие активности при полимеризации этилена (например, активность комплекса **129** составила $7190 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$). Титановый комплекс **130** в присутствии MAO эффективно катализирует полимеризацию гекс-1-ена, причем получающийся полимер имеет узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 1.07–1.11$), что свидетельствует о протекании «живой» полимеризации; изотактичность по *mmmm*-пентадам 80–85% (для C_2 -формы катализатора).³⁶¹

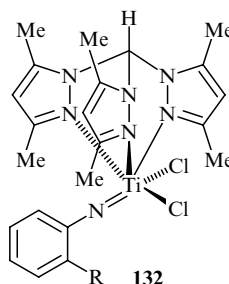


В работе Гибсона с соавт.³⁶² описаны комплексы металлов четвертой группы **131** с P,O -донорными лигандами, активные в полимеризации олефинов, причем катализатор с $M = \text{Zr}$, $R^1 = \text{Bu}^t$, $R^2 = \text{Ph}$ показал активность $26\,700 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ при полимеризации эти-

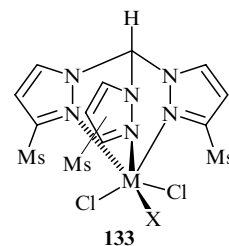


$R^1 = \text{H}, \text{Bu}^t, \text{Ph};$
 $R^2 = \text{Pr}^i, \text{Ph};$
 $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}.$

лена в течение 1 ч при 20°C ; для неметаллоценовых систем это очень высокий показатель. Комплексы титана **132** с трис(пиразолил)метановым лигандом в зависимости от заместителя при атоме азота проявляют как низкие, так и высокие активности; комплексы с $R = \text{CF}_3$, Bu^t в условиях, близких к промышленным (100°C , 7 бар, 10 мин), показали сверхвысокие активности $133\,700$ и $152\,500 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ (см.³⁶³). Комплексы титана и ванадия **133** в присутствии MAO или системы $\text{AlBu}_3 + \text{MAO}$ катализируют полимеризацию этилена с активностями, превышающими $10^4 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$, причем при использовании ванадиевого комплекса $X = \text{NBu}^t$ удается получить высокомолекулярный полиэтилен ($M_w = 1.2–1.6 \cdot 10^6$).³⁶⁴

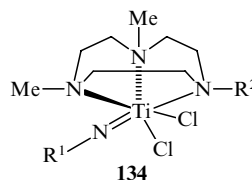


$R = \text{CF}_3, \text{Bu}^t.$



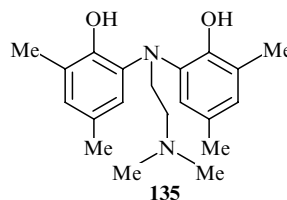
$M = \text{Ti}, X = \text{Cl};$
 $M = \text{V}; X = \text{NBu}^t, \text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}_2^{i-2,6};$
 $\text{Ms} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2.$

В работе³⁶⁵ описан синтез и охарактеризована каталитическая активность в полимеризации этилена нескольких десятков имидотитановых комплексов типа **134**, содержащих триазапиррольные лиганды (показаны только триазапиррольные комплексы, однако изучены также триазапиррольные комплексы). Активности некоторых комплексов достигали $4000–10\,000 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ при 100°C и времени полимеризации 10 мин.

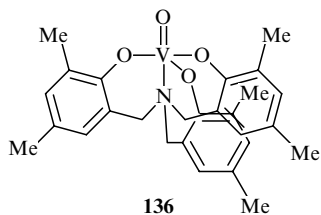


$R^1 = \text{Alk}, \text{cyclo-Alk}, \text{Ar};$
 $R^2 = \text{Me}, \text{полистирол}.$

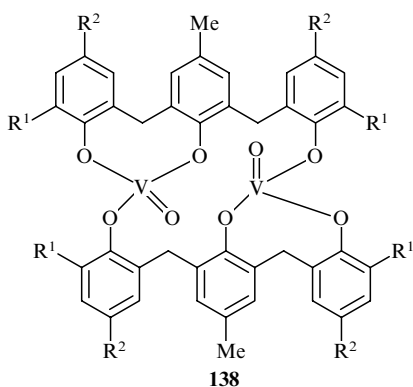
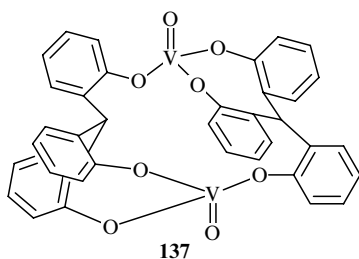
Недавно синтезирован ряд комплексов ванадия в разных степенях окисления (от +2 до +5) с O,N,N,O -донорными лигандами **135**, которые в присутствии AlEtCl_2 проявили умеренные активности в полимеризации этилена, а также в сополимеризации этилена с гекс-1-еном и норборненом (с внедрением до 29 мол.% норборнена).³⁶⁶



Значительный интерес могут представлять катализаторы на основе моно- и биядерных комплексов ванадия **136–138**, полученные и изученные Редшоу с соавт.^{355, 367} Комплекс **136** в присутствии AlMe_2Cl показал высокую активность в полимеризации этилена и этилтрихлорацетата (до $96\,500 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ при 80°C , время полимеризации 15 мин, $\text{Al}:\text{V} = 2500$); при понижении температуры до 25°C активность снижалась в 3.5 раза, однако молекулярная масса при этом возрастала более чем на порядок ($M_w = 5.18 \cdot 10^6$).³⁵⁴

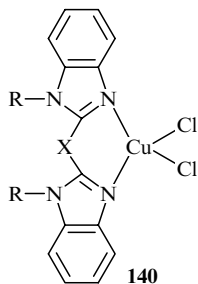
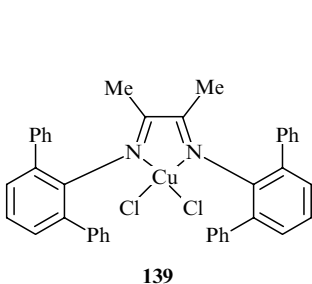


Близкие активности в аналогичных условиях проявил биядерный комплекс **137**.³⁵⁴ Комплекс **138** ($R^1 = \text{Bu}^t$, $R^2 = \text{Me}$) показал формально рекордную активность (до $640\,000 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$ при 80°C), однако лишь при гигантских избытках AlMe_2Cl ($\text{Al}:\text{V} = 150\,000$) и времени полимеризации 1 мин. Полученный в этих условиях продукт имел температуру плавления 135°C , что типично для линейного сверхвысокомолекулярного полиэтилена.³⁶⁷ Из прочих новых комплексов можно выделить комплексы ванадия с трис(пиразолил)боратными лигандами, нанесенные на SiO_2 , проявляющие высокие активности (до $1900 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$) в присутствии MAO , AlMe_3 , AlPr_3 (см.³⁶⁸).



$R^1 = \text{Bu}^t$, $R^2 = \text{Me}$; $R^1 = R^2 = \text{Bu}^t$.

В настоящем обзоре не рассмотрены катализаторы полимеризации олефинов на основе комплексов меди, поскольку даже наиболее активные из них — комплексы **139** (см.³⁶⁹) и **140** (см.³⁷⁰) — не показали активности выше $300 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$, однако отметим, что бис(бензимида-



$R = \text{Alk}$; $X = \text{CH}_2$, CHON , 2,2'-бифенил.

азольные) комплексы меди **140** в присутствии MAO способны катализировать сополимеризацию этилена с эфирами акриловой кислоты.^{370, 371} В последнее время появились работы и по другим N,O - (см.³⁷²) и N,N -хелатным³⁷³ комплексам меди. В работе³⁷⁴ освещено современное состояние исследований в области катализаторов полимеризации олефинов на основе комплексов редкоземельных элементов, в том числе неметаллоценового типа.

VII. Заключение

На рубеже XX и XXI веков появилось множество новых каталитических неметаллоценовых систем полимеризации олефинов, среди которых выделяются бис(иминовые) и бис(имино)пиридинные, бис(феноксиминовые) и бис(пирролиминовые) комплексы переходных металлов. Эти системы превзошли своих металлоценовых предшественников в активности, разнообразии получаемых с их помощью полимерных продуктов. Появились новые классы лигандов, варьируя и модифицируя которые, можно регулировать каталитические свойства активных центров в широких пределах. В отличие от металлоценовых систем с дорогостоящими кислотами Льюиса в качестве активаторов (метилалюмоксаном, перфторарильными соединениями бора) для пост-металлоценовых систем могут быть использованы более дешевые активаторы — триалкилы алюминия, алкоксиалкильные производные алюминия на MgCl_2 и др. В настоящее время исследования этих систем продолжают преимущественно в направлении достижения максимального контроля над характеристиками (молекулярной массой, составом, строением) получаемых продуктов. В скором времени, безусловно, следует ожидать новых достижений в данной области, поскольку крупными научными коллективами фактически «поставлены на конвейер» работы по поиску новых каталитических систем (так называемая методология «high-throughput screening»).^{15, 350} Не прекращаются также экспериментальные и теоретические исследования природы активных интермедиатов и механизмов каталитической полимеризации.

В одной из первых обзорных работ по новым каталитическим системам Гибсон говорил о том, что отличительными чертами «пост-металлоценовой эры» катализаторов полимеризации олефинов будет преодоление стереотипного представления о том, что поиски новых катализаторов следует ограничивать узким классом металлов, прочно зарекомендовавших себя в процессах формирования активных центров полимеризации, а развитие новых систем будет ограничиваться лишь пределами фантазии исследователей.²⁶ Некоторые научные коллективы изначально исходили из предположения, что наиболее важна именно природа лиганда, поскольку все переходные металлы имеют достаточное сродство к олефинам.²⁴ В соответствии с подобным «лиганд-ориентированным» подходом для достижения высокой полимеризационной активности необходим подходящий лиганд со сбалансированными электронодонорными и -акцепторными свойствами. Действительно, из комплексов переходных металлов первого ряда лишь для комплексов марганца до сих пор практически не известны высокоактивные каталитические системы полимеризации олефинов. Однако эта ситуация уже меняется: появились гидротрис(пиразолил)боратные комплексы марганца(II).³⁷⁵

Вместе с тем нельзя не отметить, что развитие исследований пост-металлоценовых систем пока не привело к их широкой коммерциализации. С одной стороны, для доведения новых технологий до уровня массового промышленного производства требуется время. С другой — производителей интересуют в первую очередь активные и устойчивые при повышенных температурах (желательно нанесенные) систе-

мы. В настоящее время большинство пост-металлоценовых каталитических систем этим критериям пока не удовлетворяет. Поэтому очевидно, что скорого вытеснения традиционных процессов, осуществляемых на катализаторах Циглера – Натта и металлоценовых, не произойдет, и в будущем следует ожидать преимущественного внедрения тех пост-металлоценовых систем, которые позволяют получать ценные материалы на основе полиолефинов с новыми свойствами.

Автор выражает благодарность докторам химических наук В.А.Захарову и Е.П.Талзи за ценные замечания, сделанные при работе над публикацией.

Литература

- R. Mulhaupt. *Nachr. Chem. Technol. Lab.*, **41**, 1341 (1993)
- M. Bochmann. *Top. Catal.*, **7**, 9 (1999)
- H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995)
- A. Thayer. *Chem. Eng. News*, **72**, 4 (1994)
- Top. Catal.*, **7**, 1 (1999) (Eds T.J.Marks, J.C.Stevens; Special Volume on Advances in Polymerization Catalysis. Catalysts and Processes)
- Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations*. (Ed. W.Kaminsky). Springer-Verlag, Berlin, 1999
- J. Mol. Catal.*, **128**, 1, (1998) (Ed. R.F.Jordan; Special Issue on Metallocene and Single-Site Olefin Catalysts)
- W.Kaminsky, M.Arndt. *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 143 (1997)
- M.Bochmann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 255 (1996)
- R.F.Jordan. *Adv. Organomet. Chem.*, **32**, 325 (1991)
- E.Y.X.Chen, T.J.Marks. *Chem. Rev.*, **100**, 1391 (2000)
- K.B.Sinclair, R.B.Wilson. *Chem. Ind.*, (21), 857 (1994)
- С.С.Иванчев. *Катализ в пром-сти*, (6), 15 (2002)
- S.D.Ittel, L.K.Johnson, M.Brookhart. *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000)
- V.C.Gibson, S.K.Spitzmesser. *Chem. Rev.*, **103**, 283 (2003)
- L.K.Johnson, C.M.Killian, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995)
- T.R.Younkin, E.F.Conner, J.I.Henderson, S.K.Friedrich, R.H.Grubbs, D.A.Bansleben. *Science*, **287**, 460 (2000)
- B.L.Small, M.Brookhart, A.M.A.Bennet. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049 (1998)
- G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, B.S.Kimberley, P.J.Maddox, S.J.McTavish, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *Chem. Commun.*, 849 (1998)
- K.R.Kumar, S.Sivaram. *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 1513 (2000)
- E.P.Talsi, D.E.Babushkin, N.V.Semikolenova, V.N.Zudin, V.N.Panchenko, V.A.Zakharov. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1816 (2001)
- N.V.Semikolenova, V.A.Zakharov, E.P.Talsi, D.E.Babushkin, A.P.Sobolev, L.G.Echevskaya, M.M.Khusniyarov. *J. Mol. Catal. A*, **182–183**, 283 (2002)
- H.Makio, N.Kashiwa, T.Fujita. *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 477 (2002)
- Y.Yoshida, S.Matsui, T.Fujita. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 4382 (2005)
- G.W.Coates, P.D.Hustad, S.Reinartz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2237 (2002)
- G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, D.F.Wass. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 428 (1999)
- Beyond Metallocenes: Next-Generation Polymerization Catalysts*. (Eds A.O.Patil, G.G.Hlatky). Oxford University Press, Oxford, 2003
- Late Transition Metal Polymerization Catalysis*. (Eds B.Rieger, L.S.Baugh, S.Kacker, S.Striegler). Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- R.Minott, G.Fink, W.Fenzl. *Angew. Makromol. Chem.*, **154**, 1 (1987)
- G.Fink, W.Fenzl, R.Minott. *Z. Naturforsch., B*, **40**, 158 (1985)
- G.Fink, R.Rottler. *Angew. Makromol. Chem.*, **94**, 25 (1981)
- I.Tritto, S.X.Li, M.C.Sacchi, P.Locatelli, G.Zannoni. *Macromolecules*, **28**, 5358 (1995)
- I.Tritto, R.Donetti, M.C.Sacchi, P.Locatelli, G.Zannoni. *Macromolecules*, **32**, 264 (1999)
- I.Tritto, R.Donetti, M.C.Sacchi, P.Locatelli, G.Zannoni. *Macromolecules*, **30**, 247 (1997)
- I.Tritto, M.Sacchi, S.Li. *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 217 (1994)
- I.Tritto, M.Sacchi, P.Locatelli, S.Li. *Macromol. Symp.*, **89**, 289 (1995)
- D.E.Babushkin, N.V.Semikolenova, V.A.Zakharov, E.P.Talsi. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 558 (2000)
- K.P.Bryliakov, D.E.Babushkin, E.P.Talsi, A.Z.Voskoboynikov, H.Gritz, L.Shröder, H.R.Damrau, U.Wieser, F.Schaper, H.H.Brintzinger. *Organometallics*, **24**, 894 (2005)
- D.E.Babushkin, H.H.Brintzinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12869 (2002)
- K.P.Bryliakov, M.Bochmann, E.P.Talsi. *Organometallics*, **23**, 149 (2004)
- K.P.Bryliakov, N.V.Semikolenova, D.V.Yudaev, V.A.Zakharov, H.H.Brintzinger, M.Ystenes, E.Rytter, E.P.Talsi. *J. Organomet. Chem.*, **683**, 92 (2003)
- M.Bochmann, S.J.Lancaster. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1634 (1994)
- C.Götz, A.Rau, G.Luft. *J. Mol. Catal. A*, **184**, 95 (2002)
- X.Yang, C.L.Stern, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10015 (1994)
- L.Jia, X.Yang, A.Ishihara, T.J.Marks. *Organometallics*, **14**, 3135 (1995)
- C.R.Landis, K.A.Rosaeen, D.R.Sillars. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1710 (2003)
- M.Bochmann, S.J.Lancaster. *Organometallics*, **12**, 633 (1993)
- J.C.Flores, J.C.W.Chien, M.D.Rausch. *Organometallics*, **13**, 4140 (1994)
- S.J.Skoog, C.Mateo, G.G.Lavoie, F.J.Hollander, R.G.Bergman. *Organometallics*, **19**, 1406 (2000)
- J.C.W.Chien, Z.T.Yu, M.M.Marques, J.C.Flores, M.D.Rausch. *J. Polym. Sci., Part A*, **36**, 319 (1998)
- M.S.Blais, J.C.W.Chien, M.D.Rausch. *Organometallics*, **17**, 3775 (1998)
- J.Sassmannshausen, A.K.Powell, C.E.Anson, S.Wocadlo, M.Bochmann. *J. Organomet. Chem.*, **592**, 84 (1999)
- P.J.W.Deckers, B.Hessen, J.H.Teuben. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2516 (2001)
- B.Hessen. *J. Mol. Catal. A*, **213**, 129 (2004)
- A.L.McKnight, R.M.Waymouth. *Chem. Rev.*, **98**, 2587 (1998)
- Пат. US6265338 CIIA; *Chem. Abstr.*, **135**, 107722 (2001)
- N.Naga. *J. Polym. Sci., Part A*, **43**, 1285 (2005)
- G.Lanza, I.L.Fragalà, T.J.Marks. *Organometallics*, **21**, 5594 (2002)
- G.Xu, D.Cheng. *Macromolecules*, **34**, 2040 (2001)
- W.Kaminsky, P.D.Tran, R.Werner. *Macromol. Symp.*, **213**, 101 (2004)
- L.J.Irwin, J.H.Reibenspies, S.A.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16716 (2004)
- I.Tritto, L.Boggioni, D.R.Ferro. *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 212 (2006)
- S.Martinez, J.Ramos, V.L.Cruz, J.Martinez-Salazar. *Polymer*, **47**, 883 (2006)
- S.Martinez, M.T.Exposito, J.Ramos, V.Cruz, M.C.Martinez, M.Lopez, A.Munoz-Escalona, J.Martinez-Salazar. *J. Polym. Sci., Part A*, **43**, 711 (2005)
- V.V.Kotov, E.V.Avtonomov, J.Sundermeyer, K.Harms, D.A.Lemenovskii. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 687 (2002)
- K.Kunz, G.Ecker, S.Döring, R.Fröhlich, G.Kehr. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6187 (2001)
- R.Kleinschmidt, Y.Griebenow, G.Fink. *J. Mol. Catal. A*, **157**, 83 (2000)
- H.Wang, H.S.Chan, J.Okuda, Z.Xie. *Organometallics*, **24**, 3118 (2005)
- D.W.Stephan, J.C.Stewart, F.Guerin, R.Spence, W.Xu, D.G.Harrison. *Organometallics*, **18**, 1116 (1999)
- W.P.Kretschmer, C.Dijkhuis, A.Meetsma, B.Hessen, J.H.Teuben. *Chem. Commun.*, 608 (2002)
- K.Nomura, M.Naga, M.Miki, K.Yanagi, A.Imai. *Organometallics*, **17**, 2152 (1998)
- A.Antinolo, F.Carrillo-Hermosilla, A.Corrochano, J.Fernandez-Baeza, A.Lara-Sanchez, M.R.Ribeiro, M.Lanfranchi, A.Otero, M.A.Pellinghelli, M.F.Portela, J.V.Santos. *Organometallics*, **19**, 2837 (2000)
- Y.X.Chen, P.F.Fu, C.L.Stern, T.J.Marks. *Organometallics*, **16**, 5958 (1997)

74. H.Nakazawa, S.Ikai, K.Imaoka, Y.Kai, T.Yano. *J. Mol. Catal. A*, **132**, 33 (1998)
75. S.Murtuza, O.L.Casagrande, R.F.Jordan. *Organometallics*, **21**, 1882 (2002)
76. M.P.Gil, J.H.dos Santos, O.L.Casagrande. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 319 (2001)
77. R.Gómez, R.Duchateau, A.N.Chernega, J.H.Teuben, F.T.Edelmann, M.L.H.Green. *J. Organomet. Chem.*, **491**, 153 (1995)
78. R.Gómez, M.L.H.Green, J.Haggitt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2607 (1994)
79. D.Kissouko, J.C.Fettinger, L.R.Sita. *Inorg. Chim. Acta*, **345**, 121 (2003)
80. S.Doherty, R.J.Errington, A.P.Jarvis, S.Collins, W.Clegg, M.R.J.Elsegood. *Organometallics*, **17**, 3408 (1998)
81. J.Huang, B.Lian, Y.Qian, W.Zhou, W.Chen, G.Zheng. *Macromolecules*, **35**, 4871 (2002)
82. R.K.J.Bott, D.L.Hughes, M.Schormann, M.Bochmann, S.J.Lancaster. *J. Organomet. Chem.*, **665**, 135 (2003)
83. M.P.Coles, V.C.Gibson. *Polym. Bull. (Berlin)*, **33**, 529 (1994)
84. M.C.W.Chan, J.M.Cole, V.C.Gibson. *Chem. Commun.*, 2345 (1997)
85. M.C.W.Chan, K.C.Chew, C.I.Dalby, V.C.Gibson, A.Kohlmann, I.R.Little, W.Reed. *Chem. Commun.*, 1673 (1998)
86. P.T.Witte, A.Meetsma, B.Hessen. *Organometallics*, **18**, 2944 (1999)
87. Y.Liang, G.P.A.Yap, A.L.Rheingold, K.H.Theopold. *Organometallics*, **15**, 5284 (1996)
88. R.Emrich, O.Heinemann, P.W.Jolly, C.Krüger, G.P.J.Verhovnik. *Organometallics*, **16**, 1511 (1997)
89. A.Dohring, J.Gohre, P.W.Jolly, B.Kryger, J.Rust, G.P.J.Verhovnik. *Organometallics*, **19**, 388 (2000)
90. M.Enders, G.Kohl, H.Pritzkow. *Organometallics*, **23**, 3832 (2004)
91. M.Enders, P.Fernandez, G.Ludwig, H.Pritzkow. *Organometallics*, **20**, 5005 (2001)
92. A.Dohring, V.R.Jensen, P.W.Jolly, W.Thiel, J.C.Weber. *Macromol. Symp.*, **173**, 117 (2001)
93. A.Dohring, V.R.Jensen, P.W.Jolly, W.Thiel, J.C.Weber. *Organometallics*, **20**, 2234 (2001)
94. J.S.Rogers, G.C.Bazan. *Chem. Commun.*, 1209 (2000)
95. H.Zhang, J.Ma, Y.Qian, J.Huang. *Organometallics*, **23**, 5681 (2004)
96. U.Peucker, W.Heitz. *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 159 (1998)
97. U.Peucker, W.Heitz. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1289 (2001)
98. M.J.Tanner, M.Brookhart, J.M.DeSimone. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7617 (1997)
99. M.Enders, G.Ludwig, H.Pritzkow. *Organometallics*, **20**, 827 (2001)
100. O.Daugulis, M.Brookhart, P.S.White. *Organometallics*, **22**, 4699 (2003)
101. P.Longo, F.Grisi, A.Proto, A.Zambelli. *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 31 (1998)
102. L.K.Johnson, S.Mecking, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996)
103. S.Mecking, L.K.Johnson, L.Wang, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 888 (1998)
104. C.M.Killian, D.J.Tempel, L.K.Johnson, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664 (1996)
105. J.Feldman, S.J.McLain, A.Parthasarathy, W.J.Marshall, J.C.Calabrese, S.D.Arthur. *Organometallics*, **16**, 1514 (1997)
106. J.M.Rose, A.E.Chierian, G.W.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4186 (2006)
107. C.Pelleccia, A.Zambelli. *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 333 (1996)
108. D.Mader, P.Walter, J.Heinemann, R.Mülhaupt. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **40**, 719 (1999)
109. J.Heinemann, R.Mülhaupt, P.Brinkmann, G.Luinstra. *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 384 (1999)
110. A.C.Gottfried, M.Brookhart. *Macromolecules*, **34**, 1140 (2001)
111. S.A.Svejda, L.K.Johnson, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10634 (1999)
112. D.J.Tempel, M.Brookhart. *Organometallics*, **17**, 2290 (1998)
113. D.P.Gates, S.K.Svejda, E.Onate, C.M.Killian, L.K.Johnson, P.S.White, M.Brookhart. *Macromolecules*, **33**, 2320 (2000)
114. O.I.R.Neto, R.S.Mauler, R.F.de Souza. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3432 (2001)
115. L.C.Simon, R.F.de Souza, J.B.P.Souares.R.S.Mauler. *Polymer*, **42**, 4885 (2001)
116. F.F.N.Escher, R.S.Mauler, R.F.de Souza. *J. Braz. Chem. Soc.*, **12**, 47 (2001)
117. L.C.Simon, R.S.Mauler, R.F.de Souza. *J. Polym. Sci., Part A*, **37**, 4656 (1999)
118. R.S.Mauler, R.F.de Souza, D.V.V.Vescia, L.C.Simon. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 458 (2000)
119. R.J.Maldanis, J.S.Wood, A.Chandrasekaran, M.D.Rausch, J.C.W.Chien. *J. Organomet. Chem.*, **645**, 158 (2002)
120. S.P.Meneghetti, J.Kress, P.J.Lutz. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1823 (2000)
121. Z.Guan. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 3086 (2002)
122. T.K.Woo, P.M.Margl, L.Deng, T.Ziegler. *ACS Symp. Ser.*, **712**, 128 (1998)
123. L.Deng, P.Margl, T.Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1094 (1997)
124. L.Deng, T.K.Woo, L.Cavallo, P.M.Margl, T.Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6177 (1997)
125. A.Michalak, T.Ziegler. *Organometallics*, **18**, 3998 (1999)
126. T.K.Woo, P.M.Margl, P.E.Bloechl, T.Ziegler. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7877 (1997)
127. D.G.Musaev, R.D.Froese, K.Morokuma. *Organometallics*, **17**, 1850 (1998)
128. T.K.Woo, T.Ziegler. *J. Organomet. Chem.*, **591**, 204 (1999)
129. T.K.Woo, P.E.Bloechl, T.Ziegler. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 121 (2000)
130. J.W.Strauch, G.Erker, G.Kehr, R.Frohlich. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2543 (2002)
131. L.Johnson, A.Bennett, K.Dobbs, E.Hauptman, A.Ionkin, S.Ittel, E.McCord, S.McLain, C.Radzewich, Z.Yin, L.Wang, Y.Wang, M.Brookhart. In *PMSE-Preprints, the 223rd ACS National Meeting. Orlando, FL, 2002. Vol. 86*. American Chemical Society, Washington, DC, 2002. P. 319
132. S.J.McLain, K.J.Sweetman, L.K.Johnson, E.McCord. In *PMSE-Preprints, the 223rd ACS National Meeting. Orlando, FL, 2002. Vol. 86*. American Chemical Society, Washington, DC, 2002. P. 320
133. С.С.Иванчев, Г.А.Толстикова, В.К.Бадаев, Н.И.Иванчева, И.И.Олейник, С.Я.Хайкин, И.В.Олейник. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 1478 (2002)
134. И.И.Олейник, И.В.Олейник, И.Б.Абдрахманов, С.С.Иванчев, Г.А.Толстикова. *Журн. общ. химии*, **74**, 1534 (2004)
135. С.С.Иванчев, В.К.Бадаев, Н.И.Иванчева, Е.В.Свиридова, Д.Г.Рогозин, С.Я.Хайкин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **46**, 1959 (2004)
136. И.И.Олейник, И.В.Олейник, С.С.Иванчев, Г.А.Толстикова. *Журн. орг. химии*, **41**, 1354 (2005)
137. H.R.Liu, P.T.Gomes, S.I.Costa, M.T.Duarte, R.Branquinho, A.C.Fernandes, J.C.W.Chien, R.P.Singh, M.M.Marques. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 1314 (2005)
138. H.Zou, F.M.Zhu, Q.Wu, J.Y.Ai, S.A.Lin. *J. Polym. Sci., Part A*, **43**, 1325 (2005)
139. C.Popeney, Z.Guan. *Organometallics*, **24**, 1145 (2005)
140. S.Mecking. *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 139 (1999)
141. R.F.de Souza, O.L.Casagrande. *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1293 (2001)
142. F.F.Mota, R.S.Mauler, R.F.de Souza, O.L.Casagrande. *Macromol. Chem. Phys.*, **22**, 1 (2001)
143. F.A.Kunrath, R.F.de Souza, O.L.Casagrande. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 277 (2000)
144. S.J.McLain, J.Feldman, E.F.McCord, K.H.Gardner, M.F.Teasley, E.B.Coughlin, K.J.Sweetman, L.K.Johnson, M.Brookhart. *Macromolecules*, **31**, 6705 (1998)
145. Пат. 6265506 CIIA; *Chem. Abstr.*, **135**, 122919 (2001)
146. C.M.Killian, L.K.Johnson, M.Brookhart. *Organometallics*, **16**, 2005 (1997)
147. T.V.Laine, M.Klinga, M.Leskela. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 959 (1999)
148. T.V.Laine, K.Lappalainen, J.Liimatta, E.Aitola, B.Lofgren, M.Leskela. *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 487 (1999)
149. T.V.Laine, U.Piironen, K.Lappalainen, M.Klinga, E.Aitola, M.Leskela. *J. Organomet. Chem.*, **606**, 112 (2000)
150. S.P.Meneghetti, P.J.Lutz, J.Kress. *Organometallics*, **18**, 2734 (1999)
151. A.Koppl, H.G.Alt. *J. Mol. Catal. A*, **154**, 45 (2000)
152. WO PCT 9849208; *Chem. Abstr.*, **130**, 4185 (1999)
153. X.Tang, W.H.Sun, T.Gao, J.Hou, J.Chen, W.Chen. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 1570 (2005)

154. T.Schareina, G.Hillebrand, H.Fuhrmann, R.Kempe. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2421 (2001)
155. Z.L.Li, W.H.Sun, Z.Ma, Y.L.Hu, C.X.Shao. *Chin. Chem. Lett.*, **12**, 691 (2001)
156. J.Li, T.Gao, W.Zhang, W.H.Sun. *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 1372 (2003)
157. J.Zhang, H.Gao, Z.Ke, F.Bao, F.Zhu, Q.Wu. *J. Mol. Catal. A*, **231**, 27 (2005)
158. J.Zhang, X.Wang, G.X.Jin. *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 95 (2006)
159. M.J.Rachita, R.L.Huff, J.L.Bennett, M.Brookhart. *J. Polym. Sci., Part A*, **38**, 4627 (2000)
160. WO PST 0020377; *Chem. Abstr.*, **132**, 278733 (2000)
161. W.H.Sun, Z.L.Li, H.Hu, B.Wu, H.Yang, N.Zhu, X.Leng, H.Wang. *New J. Chem.*, **26**, 1474 (2002)
162. C.Wang, S.Friedrich, T.R.Youngkin, R.T.Li, R.H.Grubbs, D.A.Bansleben, M.W.Day. *Organometallics*, **17**, 3149 (1998)
163. M.S.W.Chan, L.Q.Deng, T.Ziegler. *Organometallics*, **19**, 2741 (2000)
164. B.M.Novak, G.Tian, M.Nodono, P.Boyle. In *PMSE-Preprints, the 223rd ACS National Meeting. Vol. 86*. American Chemical Society, Washington, DC, 2002. P. 326
165. T.Hu, L.M.Tang, X.F.Li, Y.S.Li, N.H.Hu. *Organometallics*, **24**, 2628 (2005)
166. E.N.Jacobsen, R.Breinbauer. *Science*, **287**, 437 (2000)
167. E.F.Connor, T.R.Youngkin, J.I.Henderson, S.Hwang, R.H.Grubbs, W.P.Roberts, J.J.Litzau. *J. Polym. Sci., Part A*, **40**, 2842 (2002)
168. F.M.Bauers, S.Mecking. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 3020 (2001)
169. F.M.Bauers, S.Mecking. *Macromolecules*, **34**, 1165 (2001)
170. A.W.Waltman, T.R.Youngkin, R.H.Grubbs. *Organometallics*, **23**, 5121 (2004)
171. X.F.Li, Y.G.Li, Y.S.Li, Y.X.Chen, N.H.Hu. *Organometallics*, **24**, 2502 (2005)
172. C.Carlini, V.De Luise, M.Martinelli, A.M.R.Galletti, G.Sbrana. *J. Polym. Sci., Part A*, **44**, 620 (2006)
173. D.Zhang, G.X.Jin, N.Hu. *Chem. Commun.*, 574 (2002)
174. F.A.Hicks, M.Brookhart. *Organometallics*, **20**, 3217 (2001)
175. J.C.Jenkins, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5827 (2004)
176. C.Carlini, A.Macina, F.Masi, A.M.R.Galletti, R.Santi, G.Sbrana, A.Sommazz. *J. Polym. Sci., Part A*, **42**, 2534 (2004)
177. C.Carlini, V.E.G.Fernandes, M.Martinelli, A.M.R.Galletti, G.Sbrana. *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 808 (2005)
178. J.Q.Sun, Y.H.Shan, Y.J.Xu, Y.G.Cui, H.Schumann, M.Hummert. *J. Polym. Sci., Part A*, **42**, 6071 (2004)
179. Y.H.Shan, J.Q.Sun, Y.J.Xu, Y.G.Cui, F.Lin. *Chin. J. Polym. Sci.*, **23**, 301 (2005)
180. G.Gui, F.Bao, H.Gao, F.Zhu, Q.Wu. *J. Coord. Chem.*, **59**, 107 (2006)
181. Y.M.Zhang, Q.Lin, T.B.Wei, D.H.Zhang, S.Y.Jie. *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 4423 (2005)
182. WO PST 9830609; *Chem. Abstr.*, **129**, 149362 (1997)
183. WO PST 9842664; *Chem. Abstr.*, **129**, 276509 (1998)
184. WO PST 9842665; *Chem. Abstr.*, **129**, 276510 (1998)
185. S.T.Babik, G.Fink. *J. Mol. Catal.*, **188**, 245 (2002)
186. Q.Wang, H.Yang, Z.Fan. *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 639 (2002)
187. G.J.P.Britovsek, M.Bruce, V.C.Gibson, B.S.Kimberley, P.J.Maddox, S.Mastroianni, S.J.McTavish, C.Redshaw, G.A.Solan, S.Stromberg, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8728 (1999)
188. G.J.P.Britovsek, S.P.D.Baugh, O.Hoarau, V.C.Gibson, D.F.Wass, A.J.P.White, D.J.Williams. *Inorg. Chim. Acta*, **345**, 279 (2003)
189. D.L.Small, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7143 (1998)
190. G.J.P.Britovsek, S.Mastroianni, G.A.Solan, S.P.D.Baugh, C.Redshaw, V.C.Gibson, A.J.P.White, D.J.Williams, M.R.J.Elsegood. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 2221 (2000)
191. WO PST 0158874; *Chem. Abstr.*, **135**, 181084 (2001)
192. M.E.Bluhm, C.Folli, M.Döring. *J. Mol. Catal. A*, **212**, 13 (2004)
193. Z.Ma, W.H.Sun, Z.L.Li, C.X.Shao, Y.L.Hu, X.H.Li. *Polym. Int.*, **51**, 994 (2002)
194. M.W.Bouwkamp, E.Lobkovsky, P.J.Chirik. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9660 (2005)
195. Пат. 2194056 Россия; *Бюл. изобрет.*, **34** (2), 240 (2002)
196. С.С.Иванчев, А.В.Якиманский, Д.Г.Рогозин. *Докл. АН*, **394**, 504 (2003)
197. И.И.Олейник, И.В.Олейник, И.Б.Абдрахманов, С.С.Иванчев, Г.А.Толстикова. *Журн. общ. химии*, **74**, 1698 (2004)
198. С.С.Иванчев, Г.А.Толстикова, В.К.Бадаев, И.И.Олейник, Н.И.Иванчева, Д.Г.Рогозин, И.В.Олейник, С.В.Мякин. *Кинетика и катализ*, **45**, 192 (2004)
199. В.А.Захаров, Н.В.Семиколонова, Т.Б.Микенас, А.А.Барабанов, Г.Д.Букатов, Л.Г.Ечевская, М.А.Мацько. *Кинетика и катализ*, **47**, 305 (2006)
200. F.A.R.Kaul, G.T.Puchta, H.Schneider, F.Bielert, D.Mihalios, W.A.Herrmann. *Organometallics*, **21**, 74 (2002)
201. Z.Ma, W.H.Sun, N.Zhu, Z.Li, C.Shao, Y.Hu. *Polym. Int.*, **51**, 349 (2002)
202. N.V.Semikolenova, V.A.Zakharov, E.A.Paukshtis, I.G.Danilova. *Top. Catal.*, **32**, 77 (2005)
203. С.С.Иванчев, В.К.Бадаев, Н.И.Иванчева, Е.В.Свиридова, С.Я.Хайкин, Д.Г.Рогозин, А.С.Абакунич. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 934 (2005)
204. S.Ray, S.Sivararn. *Polym. Int.*, **55**, 854 (2006)
205. I.Kim, B.Han, J.Kim, C.S.Ha. *Catal. Lett.*, **101**, 249 (2005)
206. Пат. 2001213913 Япония; *Chem. Abstr.*, **135**, 137853 (2001)
207. D.Armspach, D.Matt, F.Peruch, P.Lutz. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **5**, 805 (2003)
208. M.Ohnishi, T.Konakazawa, J.Amano, T.Fujimura. *Polym. Bull. (Berlin)*, **56**, 1 (2006)
209. Пат. 2248374 Россия; *Chem. Abstr.*, **142**, 317239 (2005)
210. Е.П.Талзи, Д.Э.Бабушкин, Н.В.Семиколонова, В.Н.Зудин, В.А.Захаров. *Кинетика и катализ*, **42**, 165 (2001)
211. К.Р.Брыляков, Н.В.Семиколонова, В.Н.Зудин, В.А.Захаров, Е.П.Талзи. *Catal. Commun.*, **5**, 45 (2004)
212. К.Р.Брыляков, Н.В.Семиколонова, В.А.Захаров, Е.П.Талзи. *Organometallics*, **23**, 5375 (2004)
213. G.J.P.Britovsek, G.K.B.Clements, V.C.Gibson, D.M.L.Goodgame, S.J.McTavish, Q.A.Pankhurst. *Catal. Commun.*, **3**, 207 (2002)
214. S.Wang, D.Liu, R.Huang, Y.Zhang, B.Mao. *J. Mol. Catal. A*, **245**, 122 (2006)
215. А.А.Барабанов, Г.Д.Букатов, В.А.Захаров, Н.В.Семиколонова, Л.Г.Ечевская, М.А.Мацько. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **47**, 2203 (2005)
216. А.А.Барабанов, Г.Д.Букатов, В.А.Захаров, Н.В.Семиколонова, Л.Г.Ечевская, М.А.Матско. *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2292 (2005)
217. А.А.Барабанов, Г.Д.Букатов, В.А.Захаров, Н.В.Семиколонова, Т.Б.Микенас, Л.Г.Ечевская, М.А.Матско. *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1368 (2006)
218. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, S.K.Spitzmesser, K.P.Tellmann, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1159 (2002)
219. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, O.D.Hoarau, S.K.Spitzmesser, A.J.P.White, D.J.Williams. *Inorg. Chem.*, **42**, 3454 (2003)
220. WO PST 0123396; *Chem. Abstr.*, **134**, 281263 (2001)
221. Z.Ma, W.H.Sun, H.Vang, W.D.Yang, Y.L.Hu. *Acta Polym. Sin.*, 703 (2002)
222. Z.Ma, W.H.Sun, Z.L.Li, C.X.Shao, Y.L.Hu. *Chin. J. Polym. Sci.*, **20**, 205 (2002)
223. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, S.Mastroianni, D.C.Oakes, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 431 (2001)
224. K.Nomura, W.Sidokmai, Y.Imanishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 599 (2000)
225. K.Nomura, S.Warit, Y.Imanishi. *Macromolecules*, **32**, 4732 (1999)
226. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, B.S.Kimberley, S.Mastroianni, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1639 (2001)
227. WO PST 0050470; *Chem. Abstr.*, **133**, 208316 (2000)
228. I.Kim, B.H.Han, Y.S.Ha, C.S.Ha, D.W.Park. *Catal. Today*, **93**, 281 (2004)
229. I.Kim, B.H.Han, J.S.Kim, C.S.Ha. *Macromol. Res.*, **13**, 2 (2005)
230. J.Y.Liu, Y.Zheng, Y.G.Li, L.Pan, Y.S.Li, N.H.Hu. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 1233 (2005)
231. Q.Wang, L.D.Li. *Polym. Int.*, **53**, 1473 (2004)
232. Q.Wang, L.D.Li, Z.Q.Fan. *Eur. Polym. J.*, **41**, 1170 (2005)
233. B.L.Small, M.Brookhart. *Macromolecules*, **32**, 2120 (1999)

234. C.Pellecchia, M.Mazzeo, D.Pappalardo. *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 651 (1998)
235. A.M.A.Bennett. *Chemtech*, **29**, 24 (1999)
236. Y.F.Chen, R.F.Chen, C.T.Qian, X.C.Dong, J.Sun. *Organometallics*, **22**, 4312 (2003)
237. K.Lappalainen, K.Yliheikkilä, A.S.Abu-Surrah, M.Polamo, M.Leskelä, T.Repo. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 763 (2005)
238. F.Pelascini, F.Peruch, P.J.Lutz, M.Wesolek, J.Kress. *Eur. Polym. J.*, **41**, 1288 (2005)
239. I.Kim, B.H.Han, C.S.Ha, J.K.Kim, H.Suh. *Macromolecules*, **36**, 6689 (2003)
240. A.S.Abu-Surrah, K.Lappalainen, U.Piironen, P.Lehmus, T.Repo, M.Leskelä. *J. Organomet. Chem.*, **648**, 55 (2002)
241. I.Kim, Y.S.Ha, C.S.Ha. *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1069 (2004)
242. D.Takeuchi, K.Anada, K.Osakada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1868 (2005)
243. K.P.Tellmann, V.C.Gibson, A.J.P.White, D.J.Williams. *Organometallics*, **24**, 280 (2005)
244. H.Wang, Z.Ma, Y.C.Ke, Y.L.Hu. *Polym. Int.*, **52**, 1546 (2003)
245. M.Frediani, C.Bianchini, W.Kaminsky. *Кинетика и катализ*, **47**, 210 (2006)
246. S.Al-Benna, M.J.Sarsfield, M.Thornton-Pett, D.L.Ormsby, P.J.Maddox, P.Bres, M.Bochmann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4247 (2000)
247. K.Kreisler, J.Kipke, M.Bauerfeind, J.Sundermeyer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 1023 (2001)
248. T.V.Laine, M.Klinga, A.Maananen, E.Aitola, M.Leskela. *Acta Chem. Scand.*, **53**, 968 (1999)
249. V.C.Gibson, M.J.Humphries, K.P.Tellmann, D.F.Wass, A.J.P.White, D.J.Williams. *Chem. Commun.*, 2252 (2001)
250. T.M.Kooistra, Q.Knijnenburg, J.M.M.Smits, A.D.Horton, P.H.M.Budzelaar, A.W.Gal. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 4719 (2001)
251. M.J.Humphries, K.P.Tellmann, V.C.Gibson, A.J.P.White, D.J.Williams. *Organometallics*, **24**, 2039 (2005)
252. H.K.Luo, Z.H.Yang, B.Q.Mao, R.G.Tang, D.S.Yu, W.Xie. *Acta Polym. Sin.*, 720 (2001)
253. D.Reardon, F.Conan, S.Gambarotta, G.Yap, Q.Y.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9318 (1999)
254. R.Schmidt, M.B.Welch, R.D.Knudsen, S.Gottfried, H.G.Alt. *J. Mol. Catal. A*, **222**, 9 (2004)
255. R.Schmidt, M.B.Welch, R.D.Knudsen, S.Gottfried, H.G.Alt. *J. Mol. Catal. A*, **222**, 17 (2004)
256. E.Colamarco, S.Milione, C.Cuomo, A.Grassi. *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 450 (2004)
257. R.Schmidt, P.K.Das, M.B.Welch, R.D.Knudsen. *J. Mol. Catal. A*, **222**, 27 (2004)
258. S.Milione, G.Cavallo, C.Tedesco, A.Grassi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1839 (2002)
259. J.R.Severn, R.Duchateau, J.C.Chadwick. *Polym. Int.*, **54**, 837 (2005)
260. A.K.Tomov, V.C.Gibson, D.Zaher, M.R.J.Elsegood, S.H.Dale. *Chem. Commun.*, 1956 (2004)
261. H.Sugiyama, G.Aharonian, S.Gambarotta, G.P.A.Yap, P.H.M.Budzelaar. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12268 (2002)
262. M.A.Esteruelas, A.M.Lopez, L.Mendez, M.Olivan, E.Onate. *Organometallics*, **22**, 395 (2003)
263. B.L.Small, M.J.Carney, D.M.Holman, C.E.O'Rourke, J.A.Halfen. *Macromolecules*, **37**, 4375 (2004)
264. Y.Nakayama, K.Sogo, H.Yasuda, T.Shiono. *J. Polym. Sci., Part A*, **43**, 3368 (2005)
265. W.Zhang, W.H.Sun, S.Zhang, J.Hou, K.Wedeking, S.Scholtz, R.Fröhlich, H.Song. *Organometallics*, **25**, 1961 (2006)
266. N.J.Robertson, M.J.Carney, J.A.Halfen. *Inorg. Chem.*, **42**, 6876 (2003)
267. M.J.Carney, N.J.Robertson, J.A.Halfen, L.N.Zakharov, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **23**, 6184 (2004)
268. J.Y.Liu, Y.S.Li, J.Y.Liu, Z.S.Li. *J. Mol. Catal. A*, **244**, 99 (2006)
269. WO PST 0069923; *Chem. Abstr.*, **134**, 5263 (2001)
270. F.Calderazzo, U.Englert, G.Pampaloni, R.Santi, A.Sommazzi, M.Zinna. *Dalton Trans.*, 914 (2005)
271. P.G.Cozzi, C.Floriani, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli. *Inorg. Chem.*, **34**, 29 (1995)
272. P.G.Cozzi, E.Gallo, C.Floriani, A.Chiesivilla, C.Rizzoli. *Organometallics*, **14**, 4994 (1995)
273. Пат. 0874005 Европа; *Chem. Abstr.*, **129**, 331166 (1998)
274. WO PST 01/55231; *Chem. Abstr.*, **135**, 137852 (2001)
275. R.Furuyama, J.Saito, S.Ishii, H.Makio, M.Mitani, H.Tanaka, T.Fujita. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 4398 (2005)
276. S.Matsui, Y.Tohi, M.Mitani, J.Saito, H.Makio, H.Tanaka, M.Nitabar, T.Nakano, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 1065 (1999)
277. S.Matsui, M.Mitani, J.Saito, Y.Tohi, H.Makio, H.Tanaka, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 1163 (1999)
278. S.Matsui, M.Mitani, J.Saito, N.Matsukawa, H.Tanaka, T.Nakano, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 554 (2000)
279. S.Matsui, T.Fujita. *Catal. Today*, **66**, 63 (2001)
280. S.Matsui, M.Mitani, J.Saito, Y.Tohi, H.Makio, N.Matsukawa, Y.Takagi, K.Tsuru, M.Nitabar, T.Nakano, H.Tanaka, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6847 (2001)
281. N.Matsukawa, S.Matsui, M.Mitani, J.Saito, K.Tsuru, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Mol. Catal. A*, **169**, 99 (2001)
282. Y.Tohi, H.Makio, S.Matsui, M.Onda, T.Fujita. *Macromolecules*, **36**, 523 (2003)
283. S.Ishii, J.Saito, S.Matsuura, Y.Suzuki, R.Furuyama, M.Mitani, T.Nakano, N.Kashiwa, T.Fujita. *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 693 (2002)
284. Y.Nakayama, M.Mitani, H.Bando, T.Fujita. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **61**, 1124 (2003)
285. M.Mitani, J.Saito, S.I.Ishii, Y.Nakayama, H.Makio, N.Matsukawa, S.Matsui, J.I.Mohri, R.Furuyama, H.Terao, H.Bando, H.Tanaka, T.Fujita. *Chem. Rec.*, **4**, 137 (2004)
286. H.Bando, Y.Nakayama, Y.Sonobe, T.Fujita. *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 732 (2003)
287. D.B.Liu, S.B.Wang, H.T.Wang, W.Chen. *J. Mol. Catal. A*, **246**, 53 (2006)
288. Y.Nakayama, H.Bando, Y.Sonobe, T.Fujita. *J. Mol. Catal. A*, **213**, 141 (2004)
289. Y.Nakayama, H.Bando, Y.Sonobe, T.Fujita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 617 (2004)
290. D.Zhang, G.X.Jin. *Appl. Catal. A*, **262**, 85 (2004)
291. H.Makio, T.Fujita. *Macromol. Symp.*, **213**, 221 (2004)
292. J.Kim, J.W.Hwang, Y.Kim, M.H.Lee, Y.Han, Y.Do. *J. Organomet. Chem.*, **620**, 1 (2001)
293. S.T.Chen, X.F.Zhang, H.W.Ma, Y.Y.Lu, Z.C.Zhang, H.Y.Li, Z.X.Lu, N.N.Cui, Y.L.Hu. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 4184 (2005)
294. D.A.Pennington, W.Clegg, S.J.Coles, R.W.Harrington, M.B.Hursthouse, D.L.Hughes, M.E.Light, M.Schormann, M.Bochmann, S.J.Lancaster. *Dalton Trans.*, 561 (2005)
295. M.C.W.Chan, K.H.Tam, N.Y.Zhu, P.Chui, S.Matsui. *Organometallics*, **25**, 785 (2006)
296. S.Ishii, M.Mitani, J.Saito, S.Matsuura, R.Furuyama, T.Fujita. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 49 (2003)
297. J.P.Corden, W.Errington, P.Moore, M.G.H.Wallbridge. *Chem. Commun.*, 323 (1999)
298. P.D.Knight, A.J.Clark, B.S.Kimberley, R.A.Jackson, P.Scott. *Chem. Commun.*, 352 (2002)
299. T.Repo, M.Klinga, P.Pietikainen, M.Leskelä, A.M.Uusitalo, T.Pakkanen, K.Hakala, P.Aaltonen, B.Lofgren. *Macromolecules*, **30**, 171 (1997)
300. M.Wang, H.Zhu, K.Jin, D.Dai, L.Sun. *J. Catal.*, **220**, 392 (2003)
301. H.Zhu, M.Wang, C.Ma, B.Li, C.Chen, L.Sun. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 3929 (2005)
302. J.Saito, M.Mitani, S.Matsui, Y.Tohi, H.Makio, T.Nakano, H.Tanaka, N.Kashiwa, T.Fujita. *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 59 (2002)
303. J.Saito, M.Mitani, S.Matsui, N.Kashiwa, T.Fujita. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1333 (2000)
304. Y.Suzuki, N.Kashiwa, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 358 (2002)
305. J.Saito, M.Mitani, J.Mohri, Y.Yoshida, S.Matsui, S.Ishii, S.Kojoh, N.Kashiwa, T.Fujita. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2918 (2001)
306. J.Saito, M.Mitani, J.Mohri, S.Ishii, Y.Yoshida, T.Matsugi, S.Kojoh, N.Kashiwa, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 576 (2001)
307. M.Mitani, R.Furuyama, J.Mohri, J.Saito, S.Ishii, H.Terao, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7888 (2002)
308. M.Mitani, J.Mohri, Y.Yoshida, J.Saito, S.Ishii, K.Tsuru, S.Matsui, R.Furuyama, T.Nakano, H.Tanaka, S.Kojoh, T.Matsugi, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3327 (2002)

309. M.S.Weiser, M.Wesolek, R.Mülhaupt. *J. Organomet. Chem.*, **691**, 2945 (2006)
310. M.S.Weiser, R.Mülhaupt. *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1009 (2006)
311. M.S.Weiser, R.Mülhaupt. *Macromol. Symp.*, **236**, 111 (2006)
312. S.Kojoh, T.Matsugi, J.Saito, M.Mitani, T.Fujita, N.Kashiwa. *Chem. Lett.*, 822 (2001)
313. S.Ishii, J.Saito, M.Mitani, J.Mohri, N.Matsukawa, Y.Tohi, S.Matsui, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Mol. Catal. A*, **179**, 11 (2002)
314. S.Reinartz, A.F.Mason, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *Organometallics*, **22**, 2542 (2003)
315. S.C.Gagieva, T.A.Sukhova, D.V.Savinov, V.A.Optov, N.M.Bravaya, Y.M.Belokon, B.M.Bulychev. *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1040 (2005)
316. M.Mitani, R.Furuyama, J.Mohri, J.Saito, S.Ishii, H.Terao, T.Nakano, H.Tanaka, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4293 (2003)
317. J.Saito, M.Mitani, M.Onda, J.Mohri, S.Ishii, Y.Yoshida, T.Nakano, H.Tanaka, T.Matsugi, S.Kojoh, N.Kashiwa, T.Fujita. *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1072 (2001)
318. R.Furuyama, J.Saito, S.Ishii, M.Mitani, S.Matsui, Y.Tohi, H.Makio, N.Matsukawa, H.Tanaka, T.Fujita. *J. Mol. Catal. A*, **200**, 31 (2003)
319. J.Saito, M.Onda, S.Matsui, M.Mitani, R.Furuyama, H.Tanaka, T.Fujita. *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1118 (2002)
320. J.Saito, Y.Suzuki, T.Fujita. *Chem. Lett.*, **32**, 236 (2003)
321. Y.Yoshida, T.Nakano, H.Tanaka, T.Fujita. *Isr. J. Chem.*, **42**, 353 (2002)
322. R.Furuyama, M.Mitani, J.Mohri, R.Mori, H.Tanaka, T.Fujita. *Macromolecules*, **38**, 1546 (2005)
323. J.Saito, Y.Suzuki, H.Makio, H.Tanaka, M.Onda, T.Fujita. *Macromolecules*, **39**, 4023 (2006)
324. Y.Nakayama, H.Bando, Y.Sonobe, H.Kaneko, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Catal.*, **215**, 171 (2003)
325. Y.Nakayama, J.Saito, H.Bando, T.Fujita. *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1847 (2005)
326. C.Naundorf, S.Matsui, J.Saito, T.Fujita, M.Klapper, K.Mullen. *J. Polym. Sci., Part A*, **44**, 3103 (2006)
327. A.Parssinen, T.Luhtanen, M.Klinga, T.Pakkanen, M.Leskela, T.Repo. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2100 (2005)
328. С.Ц.Гагиева, Т.А.Сухова, Д.Б.Савинов, Н.М.Бравая, Ю.Н.Белокоп, Б.М.Будычев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2652 (2004)
329. D.A.Pennington, D.L.Hughes, M.Bochmann, S.J.Lancaster. *Dalton Trans.*, 3480 (2003)
330. D.A.Pennington, S.J.Coles, M.B.Hursthouse, M.Bochmann, S.J.Lancaster. *Chem. Commun.*, 3150 (2005)
331. R.K.J.Bott, M.Hammond, P.N.Horton, S.J.Lancaster, M.Bochmann, P.Scott. *Dalton Trans.*, 3611 (2005)
332. W.Q.Hu, X.L.Sun, C.Wang, Y.Gao, Y.Tang, L.P.Shi, W.Xia, J.Sun, H.L.Dai, X.Q.Li, X.L.Yao, X.R.Wang. *Organometallics*, **23**, 1684 (2004)
333. K.P.Bryliakov, E.A.Kravtsov, D.A.Pennington, S.J.Lancaster, M.Bochmann, H.H.Brintzinger, E.P.Talsi. *Organometallics*, **24**, 5660 (2005)
334. Y.Yoshida, S.Matsui, Y.Takagi, M.Mitani, M.Nitabaru, T.Nakano, H.Tanaka, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 1270 (2000)
335. Y.Yoshida, S.Matsui, Y.Takagi, M.Mitani, T.Nakano, H.Tanaka, N.Kashiwa, T.Fujita. *Organometallics*, **20**, 4793 (2001)
336. D.M.Dawson, D.A.Walker, M.Thornton-Pett, M.Bochmann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 459 (2000)
337. Y.Yoshida, J.Saito, M.Mitani, Y.Takagi, S.Matsui, S.Ishii, T.Nakano, N.Kashiwa, T.Fujita. *Chem. Commun.*, 1298 (2002)
338. Y.Yoshida, J.Mohri, S.Ishii, M.Mitani, J.Saito, S.Matsui, H.Makio, T.Nakano, H.Tanaka, M.Onda, Y.Yamamoto, A.Mizuno, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12023 (2004)
339. Пат. 2004/155989 Япония; *Chem. Abstr.*, **141**, 8033 (2004)
340. K.Vanka, Z.T.Xu, T.Ziegler. *Organometallics*, **23**, 2900 (2004)
341. S.Matsui, T.P.Spaniol, Y.Takagi, Y.Yoshida, J.Okuda. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4529 (2002)
342. S.Matsui, T.P.Spaniol, Y.Yoshida, Y.Takagi, J.Okuda. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1155 (2004)
343. D.A.Pennington, S.J.Coles, M.B.Hursthouse, M.Bochmann, S.J.Lancaster. *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 599 (2006)
344. Y.Matsuo, K.Mashima, K.Tani. *Chem. Lett.*, 1114 (2000)
345. H.Tsurugi, T.Yamagata, K.Tani, K.Mashima. *Chem. Lett.*, 756 (2003)
346. H.Tsurugi, Y.Matsuo, T.Yamagata, K.Mashima. *Organometallics*, **23**, 2797 (2004)
347. V.C.Gibson, S.Mastroianni, C.Newton, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1969 (2000)
348. V.C.Gibson, C.Newton, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 827 (1999)
349. D.J.Jones, V.C.Gibson, S.Green, P.J.Maddox. *Chem. Commun.*, 1038 (2002)
350. D.J.Jones, V.C.Gibson, S.M.Green, P.J.Maddox, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11037 (2005)
351. V.C.Gibson, P.J.Maddox, C.Newton, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *Chem. Commun.*, 1651 (1998)
352. V.C.Gibson, C.Newton, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4017 (2002)
353. Y.Nakayama, H.Bando, Y.Sonobe, Y.Suzuki, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 766 (2003)
354. C.Redshaw, M.A.Rowan, D.M.Homden, S.H.Dale, M.R.J.Elsegood, S.Matsui, S.Matsuura. *Chem. Commun.*, 3329 (2006)
355. P.A.Cameron, V.C.Gibson, C.Redshaw, J.A.Segal, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1472 (2001)
356. P.A.Cameron, V.C.Gibson, C.Redshaw, J.A.Segal, M.D.Bruce, A.J.P.White, D.J.Williams. *Chem. Commun.*, 1883 (1999)
357. D.Pappalardo, C.Tedesco, C.Pellecchia. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 621 (2002)
358. F.A.Hicks, J.C.Jenkins, M.Brookhart. *Organometallics*, **22**, 3533 (2003)
359. M.Mazzeo, M.Lamberti, A.Tuzi, R.Centore, C.Pellecchia. *Dalton Trans.*, 3025 (2005)
360. L.Lavanant, L.Toupet, C.W.Lehmann, J.F.Carpentier. *Organometallics*, **24**, 5620 (2005)
361. P.Sudhakar, G.Sundararajan. *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1854 (2005)
362. R.J.Long, V.C.Gibson, A.J.P.White, D.J.Williams. *Inorg. Chem.*, **45**, 511 (2006)
363. H.R.Bigmore, S.R.Dubberley, M.Kranenburg, S.C.Lawrence, A.J.Sealey, J.D.Selby, M.A.Zuideveld, A.R.Cowley, P.Mountford. *Chem. Commun.*, 436 (2006)
364. A.C.A.Casagrande, M.P.Gil, O.L.Casagrande. *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**, 1283 (2005)
365. N.Adams, H.J.Arts, P.D.Bolton, D.Cowell, S.R.Dubberley, N.Friederichs, C.M.Grant, M.Kranenburg, A.J.Sealey, B.Wang, P.J.Wilson, M.Zuideveld, A.J.Blake, M.Schroder, P.Mountford. *Organometallics*, **25**, 3888 (2006)
366. C.Lorber, F.Wolff, R.Choukroun, L.Vendier. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2850 (2005)
367. C.Redshaw, L.Warford, S.H.Dale, M.R.J.Elsegood. *Chem. Commun.*, 1954 (2004)
368. A.C.A.Casagrande, P.S.dos Anjos, D.Gamba, O.L.Casagrande, J.H.Z.dos Santos. *J. Mol. Catal. A*, **255**, 19 (2006)
369. V.C.Gibson, A.Tomov, D.F.Wass, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2261 (2002)
370. R.T.Stibrany, D.N.Schulz, S.Kacker, A.O.Patil, L.S.Baugh, S.P.Rucker, S.Zushma, E.Berluche, J.A.Sissano. *Macromolecules*, **36**, 8584 (2003)
371. L.S.Baugh, J.A.Sissano, S.Kacker, E.Berluche, R.T.Stibrany, D.N.Schulz, S.P.Rucker. *J. Polym. Sci., Part A*, **44**, 1817 (2006)
372. X.Q.Lu, F.Bao, D.S.Kang, Q.Wu, H.Q.Liu, F.M.Zhu. *J. Organomet. Chem.*, **691**, 821 (2006)
373. Б.Бушуев, В.П.Кривопапов, Н.В.Семиколонова, Е.В.Пересыпкина, А.В.Вировец, Л.А.Шелудякова, Л.Г.Лавренова, В.А.Захаров, С.В.Ларионов. *Коорд. химия*, **32**, 208 (2006)
374. Y.Nakayama, H.Yasuda. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 4489 (2004)
375. M.Nabika, Y.Seki, T.Miyatake, Y.Ishikawa, K.Okamoto, K.Fujisawa. *Organometallics*, **23**, 4335 (2004)

POST-METALLOCENE CATALYSTS FOR OLEFIN POLYMERISATION

K.P.Bryliakov

*G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Acad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–8056*

The main types of post-metallocene catalysts for olefin polymerisation based on bis(imino), bis(imino)-pyridyl, bis(phenoxyimino), bis(pyrrolylimino) and other transition metal complexes developed in the last 10–15 years and having the prospects for practical use are considered. The modern views on the mechanism of action of these catalysts are discussed.

Bibliography — 375 references.

Received 30th May 2006