

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II) И (III) С ХЕЛАТНЫМИ Р–О–Р-ЛИГАНДАМИ

© 2024 г. Н. А. Князева^а, И. Д. Гришин^{а, *}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

*e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 23.01.2024 г.

После доработки 20.02.2024 г.

Принята к публикации 13.03.2024 г.

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата по механизму с переносом атома под действием систем на основе карборановых комплексов рутения(II) и (III), содержащих хелатные Р–О–Р-лиганды различного строения. Показано, что системы на основе данных металлокомплексов, четыреххлористого углерода и изопропиламина как восстанавливающего агента способны инициировать проведение радикальной полимеризации метилметакрилата. Наиболее эффективными среди исследованных являются системы на основе рутенакарборанов, содержащих в структуре 9,9-диметил-4,5-бис-(дифенилфосфино)ксантен в качестве лиганда. Указанные соединения способны проводить процесс в контролируемом режиме, о чем свидетельствует линейное увеличение молекулярной массы полимера и снижение значений дисперсности с ростом конверсии. Протекание процесса в контролируемом режиме в соответствии с механизмом полимеризации с переносом атома подтверждается наличием на концах полимерных цепей атомов хлора, обнаруженных методом времяпролетной масс-спектрометрии с применением матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации. Показано, что возможность координации атома рутения атомом кислорода лиганда снижает скорость процесса полимеризации и степень контроля над ним.

DOI: 10.31857/S2308113924010025, EDN: NOWOYQ

ВВЕДЕНИЕ

Одно из важных направлений развития современной синтетической химии высокомолекулярных соединений – разработка методов и технологий проведения контролируемой радикальной полимеризации, позволяющих получать полимеры с заданным молекулярно-массовым распределением и топологией, а также открывающих широкие перспективы для осуществления макромолекулярного дизайна [1, 2]. Одним из наиболее эффективных и широко используемых способов реализации полимеризации в контролируемом режиме является процесс по механизму с переносом атома – Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), основанный на использовании комплексных соединений переходных металлов в качестве катализаторов. Впервые эта методология была описана в работах К. Matyjaszewski [3], М. Sawamoto [4] и V. Percec [5] в конце XX в., однако и в настоящее время изучению систем для проведения ATRP-процесса посвящена большая

часть публикаций в области контролируемого синтеза макромолекул.

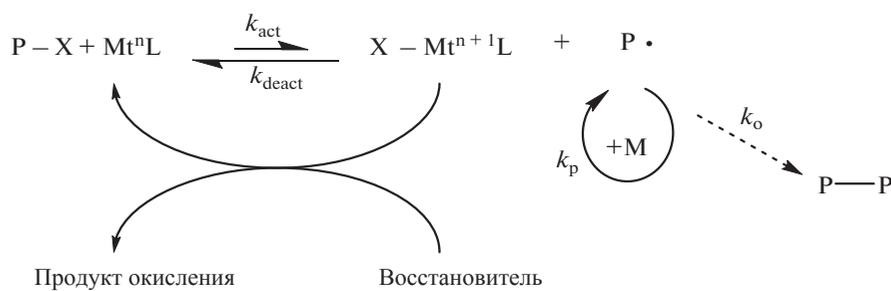
Радикальная полимеризация по механизму с переносом атома может быть реализована как в традиционном, термически-инициированном процессе [6], так и в условиях фотооблучения при использовании комплексов переходных металлов в качестве катализаторов [7, 8]. Часто для этих целей используют комплексы меди [6, 9–11], рутения [12–14], железа [15–17], иридия [7, 18] с различными лигандами. Для эффективного регулирования роста цепи, приводящего к образованию гомо- и сополимеров с низкими значениями дисперсности, к металлокомплексному катализатору предъявляется ряд требований. Прежде всего, переходный металл должен иметь по крайней мере две смежные степени окисления, а его координационная сфера должна иметь способность увеличиваться для селективного размещения галогена. Среди соединений, отвечающих указанным требованиям, следует выделить карборановые комплексы рутения.

Благодаря своей стабильности в условиях процесса рутенакарбораны показали высокую эффективность при их применении в качестве катализаторов полимеризации по механизму с переносом атома даже при использовании в концентрации 0.01 мол. % [19].

Важная задача при разработке методов проведения ATRP – снижение концентрации катализатора. Ее решение позволяет существенно сократить финансовые затраты на синтез ме-

таллокомплекса и последующую очистку полимерных образцов от него. Кроме этого, введение минимальных количеств катализатора позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду [20].

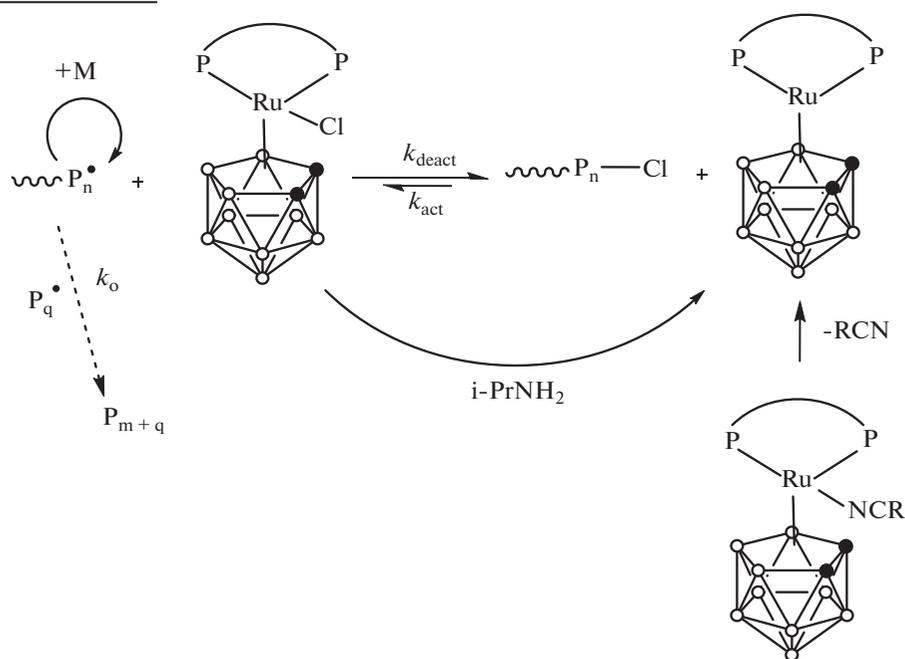
Одним из наиболее эффективных способов реализации ATRP служит полимеризация в присутствии агентов, восстанавливающих катализатор, – Activators ReGenerated by Electron Transfer (ARGET) ATRP [21].



Радикальная природа полимеризации неизбежно ведет к протеканию побочного процесса квадратичного обрыва цепей. Его следствием является накопление в системе комплекса металла в высшей степени окисления, что в свою очередь ведет к снижению скорости реиницирования и увеличению скорости обратимого обрыва. На практике это приводит к замедлению процесса вплоть до его полного затухания [22]. Добавление восстанавливающего агента позволяет компенсировать выход катализатора из реакции и за

счет этого проводить процесс при его низких концентрациях, что позволяет рассматривать данный метод в соответствии с концепцией “зеленой” химии.

Рассматриваемая методология была применена для оценки каталитической активности недавно синтезированных комплексов рутения. В качестве восстанавливающего агента использовали изопропиламин, а галогенсодержащим инициатором служил четыреххлористый углерод.

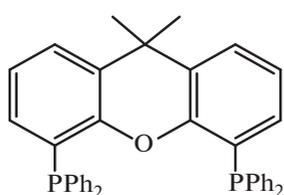


Стоит отметить, что указанные выше восстановитель и инициатор были ранее успешно апробированы в процессах полимеризации метакриловых мономеров в присутствии схожих по строению карборановых комплексов рутения [23].

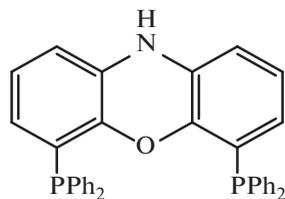
Проведенные ранее исследования полимеризации метакриловых мономеров в присутствии рутенакарборанов с бидентатными *бис*-(дифенилфосфино)алкановыми лигандами показали, что наиболее эффективными катализаторами, позволяющими достичь высокой степени контроля над молекулярно-массовыми характери-

стиками образцов, являются комплексы, содержащие 4 и 5 метиленовых звеньев в алкильном фрагменте и характеризующиеся большими (более 90 градусов) валентными углами P–Ru–P (“углами укуса” лиганда) [24].

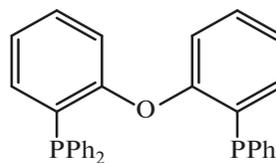
Близкими аналогами подобных соединений являются так называемые P–O–P-лиганды, широко используемые в координационной химии и металлокомплексном катализе, например, 9,9-диметил-4,5-*бис*-(дифенилфосфино)ксантен (**XantPhos**) [25], 4,6-*бис*-(дифенилфосфино) феноксазин (**NiXantPhos**), *бис*-(2-(дифенилфосфино)фениловый) эфир (**dpePhos**):



XantPhos



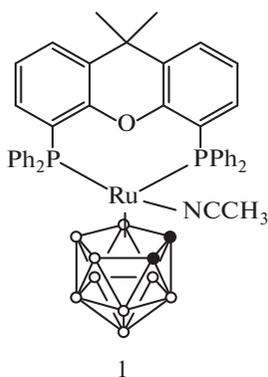
NiXantPhos



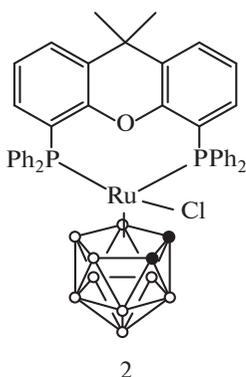
dpePhos

Несмотря на активное использование производных переходных металлов с P–O–P-лигандами в катализе различных процессов органического синтеза [26], возможность их применения в радикальной полимеризации ранее не исследовалась.

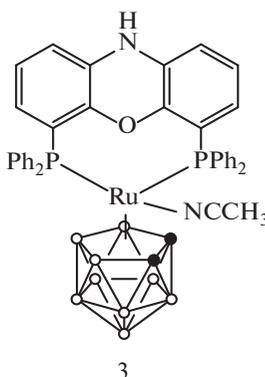
В данной работе исследована возможность применения каталитических систем на основе рутенакарборанов с лигандами XantPhos (1, 2), NiXantPhos (3, 4), dpePhos (5, 6) в контролируемой радикальной полимеризации MMA по механизму с переносом атома.



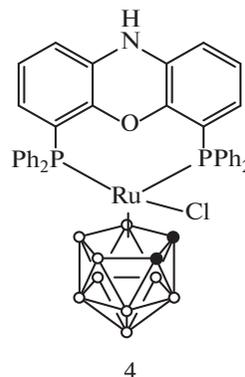
1



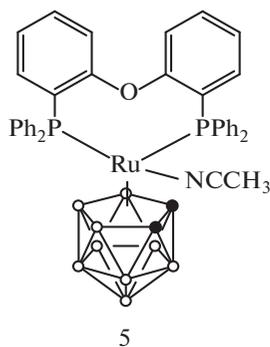
2



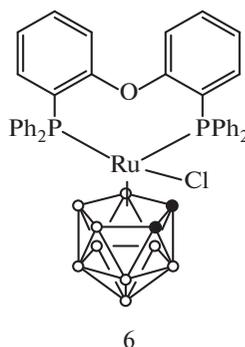
3



4



5



6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлористый метилен, *n*-гексан, петролейный эфир, а также четыреххлористый углерод перегоняли над гидридом кальция. Тoluол перегоняли над натрием. Физико-химические характеристики используемых растворителей соответствовали литературным данным.

ММА предварительно отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, затем дистиллированной водой. Далее последовательно сушили над прокаленным хлористым кальцием и гидридом кальция, после чего перегоняли при пониженном давлении, отбирая фракцию при температуре 38°C и давлении 15 мм. рт. ст.

Карборановые комплексы рутения получали по известным методикам [23, 27].

Образцы готовили по следующей методике: в круглодонную колбу помещали 5 мл (47 ммоль) ММА, инициатора – 1.18 мл 0.1 М раствора четыреххлористого углерода в толуоле, 15.4 мкл (1.88×10^{-5} моль) изопропиламина и 4.7×10^{-6} моль комплекса рутения. Приготовленную смесь разливали по пяти стеклянным ампулам и освобождали ее от кислорода, трижды дегазируя в жидком азоте до остаточного давления ниже 1.3 Па. Ампулы запаивали и помещали в термостат, нагретый до 80°C, на заданное время. Для прекращения полимеризации ампулу с реакционной смесью замораживали в жидком азоте. Затем содержимое ампулы растворяли в хлористом метиле и высаживали в избыток петролейного эфира, после чего переосаждали, снова растворяя в хлористом метиле и высаживая в петролейный эфир, фильтровали и сушили в вакууме до постоянной массы.

Массу образца определяли гравиметрическим методом. Степень превращения мономера q рассчитывали по формуле

$$q = m(\text{полимер})/m(\text{мономер}) \times 100\%.$$

Для расчета теоретической среднечисленной молекулярной массы применяли формулу:

$$M_{\text{теор}} = MM(\text{инициатор}) + \\ + [\text{мономер}]/[\text{инициатор}] \times \text{конверсия} \times \\ \times MM(\text{мономер}).$$

Анализ полимеров методом времяпролетной масс-спектрометрии с применением матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ МС) проводили в линейном режиме на приборе “Bruker Microflex LT”, снабженном азотным лазером (длина волны 337.1 нм). Калибровку спектрометра осуществляли по пикам

(ПММА + Na)⁺ узкодисперсных стандартов ПММА (“Waters”, $M_n = 2.58 \times 10^3$ и 8.2×10^3). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения “Bruker Flex Control” и “FlexAnalysis”. В качестве матрицы использовали *транс*-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил (ДСТВ). При анализе полимеров в качестве ионизирующего агента применяли трифторацетат натрия. Растворы наносили на подложку из нержавеющей стали.

Молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА определяли методом гель-проникающей хроматографии в растворе ТГФ при температуре 25°C на приборе фирмы “Knauer” (Германия) с каскадом из двух колонок (Phenomenex, Phenogel с размером пор 10^3 и 10^5 Å). Детекторами служили дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301” и УФ-детектор “UV Detektor K-2501”. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты на основе полиметилметакрилата (Polymer Standards Service, “Phenomenex”, США). Хроматографические данные обрабатывали с помощью программы ChromGate.

Квантово-химическое моделирование проводили с использованием программного пакета Gaussian 09 [28] в рамках теории функционала плотности. При расчетах использовали функционал B3PW91 и набор базисных функций, состоящий из 6 31G(d) для атомов элементов 1–3 периода и LanL2DZ, включающий в себя эффективный потенциал, для атома рутения [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы 1 и 2, содержащие в своей структуре лиганд XantPhos, отличаются друг от друга наличием ацетонитрильного или хлорного лиганда. Соответственно в комплексе 1 атом рутения находится в формальной степени окисления +2, тогда как комплекс 2 является соединением трехвалентного металла.

Полимеризацию ММА в присутствии комплексов 1 и 2 проводили в запаянных ампулах при 80°C с использованием четыреххлористого углерода в качестве инициатора процесса. Мольное соотношение реагентов составляло [ММА] : [CCl₄] : [Ru] : [*i*-PrNH₂] = 10000 : 25 : 1 : 40. С целью снижения вязкости системы на высокой степени превращения в систему в качестве растворителя был введен толуол в количестве 25 об. %. При этом для более точного дозирования инициатора был приготовлен 0.1 М раствор четыреххлористого углерода в толуоле, который непосредственно вводили в полимеризационную систему. Данная методика проведения

полимеризации уже применялась ранее при исследовании каталитической активности карборановых комплексов рутения с дифосфиновыми лигандами [30]. Восстановителем служил изопропиламин. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1.

Согласно этим данным, полимеризация в присутствии рутенакарборанов 1 и 2 в указанных условиях позволяет реализовать процесс в контролируемом режиме. В ходе полимеризации в присутствии рассматриваемых комплексов имеет место повышение молекулярных масс с конверсией q и хорошее соответствие указанных параметров теоретически рассчитанным величинам, что характерно для процессов контролируемого синтеза полимеров. При этом наблюдается снижение дисперсности образцов с ростом степени превращения ММА.

Видно, что использование хлорсодержащего комплекса 2 дает возможность получать полимеры с более узким ММР. Изначальное введение в систему комплекса рутения в высшей степени окисления приводит к генерации меньшего

количества радикалов на начальной стадии процесса, что снижает вклад необратимого обрыва и, как следствие, приводит к уменьшению дисперсности. При этом общая скорость процесса при использовании хлорного комплекса 2 несколько ниже по сравнению с полимеризацией, протекающей в присутствии ацетонитрильного комплекса 1. Вероятно, это связано с необходимостью первичной активации соединения 2 путем его восстановления амином до соответствующего производного двухвалентного рутения в соответствии со схемой 2. Ацетонитрильный лиганд является достаточно лабильным, и комплекс 1, содержащий его в своем составе, легко диссоциирует по связи Ru–N, что сразу приводит к генерации активной формы катализатора в большом количестве.

Дисперсности образцов, получаемых в выбранных условиях, являются достаточно высокими для процессов контролируемой радикальной полимеризации. Вместе с тем линейный рост молекулярной массы образцов с увеличением конверсии в строгом соответствии с теоретически

Таблица 1. Результаты экспериментов по полимеризации ММА в присутствии 25 об. % толуола под действием комплексов 1, 2, 5 и 6 ($[MMA] : [CCl_4] : [Ru] : [i-PrNH_2] = 1000 : 25 : 1 : 40$; $T = 80^\circ C$)

Комплекс	Время, мин	$q, \%$	$M_n, \times 10^{-3}$	D	$M_{теор}, \times 10^{-3}$
1	20	17	6.7	2.03	6.8
	40	27	9.2	1.88	10.8
	80	44	14.5	1.71	17.6
	120	62	19.1	1.59	24.8
	160	94	27.2	1.61	37.6
2	20	11	5.9	1.94	4.4
	40	19	8.1	1.87	7.6
	80	34	13.3	1.67	13.6
	120	47	17.2	1.60	18.8
	160	61	21.4	1.53	24.4
5	20	11	45.7	1.98	4.4
	40	22	54.3	1.95	8.8
	80	36	53.5	1.98	14.4
	120	60	62.4	1.94	24.0
	160	73	59.3	2.45	30.0
6	20	11	33.5	1.97	4.4
	40	19	34.0	1.93	7.6
	80	37	46.3	1.97	14.8
	120	45	49.2	1.98	18.0
	160	68	52.6	2.18	27.2

рассчитанными значениями позволяет говорить о контролируемом характере процесса. Достоинством предложенной системы является высокая скорость процесса даже при использовании катализатора на уровне 0.01 мол. %.

Протекание процесса в соответствии с механизмом с переносом атома подтверждается проведенным анализом концевых групп синтезированного полиметилметакрилата методом МАЛДИ МС. В качестве примера на рис. 1 приведен масс-спектр ПММА, полученного в присутствии комплекса 2.

В спектре отчетливо наблюдается основная серия сигналов, которая соответствует “живым” цепям, имеющим группу CCl_3 в голове цепи, атом хлора на ее конце и катион натрия, выступающий ионизирующим агентом. Вторая, менее интенсивная серия сигналов соответствует “мертвым” цепям, образовавшимся в результате диспропорционирования радикалов или элиминирования молекулы HCl и содержащим на конце цепи атом водорода или двойную связь. Сопоставление интенсивностей сигналов позволяет сделать вывод о том, что доля “живых” цепей составляет не менее 90%. Это является признаком протекания процесса в контролируемом режиме. Масс-спектры, зарегистрированные для полимеров, которые

получены в присутствии комплекса 1, имеют аналогичную структуру.

Карборановые комплексы рутения 3 и 4 с лигандом NiXantPhos в аналогичных условиях также способны катализировать процесс полимеризации ММА по механизму с переносом атома. Для полимеризации наблюдается линейная кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах, свидетельствующая о постоянном числе активных центров на протяжении всего процесса. Стоит отметить, что протекание полимеризации в присутствии соединений 3 и 4 характеризуется отсутствием индукционного периода (рис. 2а).

Кроме того, скорость процесса одинакова при использовании как ацетонитрильного, так и хлорного комплекса, — степень превращения мономера составляет 70% за 2.5 ч (рис. 2б).

На рис. 2б показаны зависимости ММ полученных образцов полимеров и значений дисперсности от конверсии. Как видно, наблюдается линейный рост среднечисленной молекулярной массы с увеличением степени превращения ММА, при этом значения полученных масс практически полностью совпадают с теоретически рассчитанными. Вместе с тем дисперсности получаемых

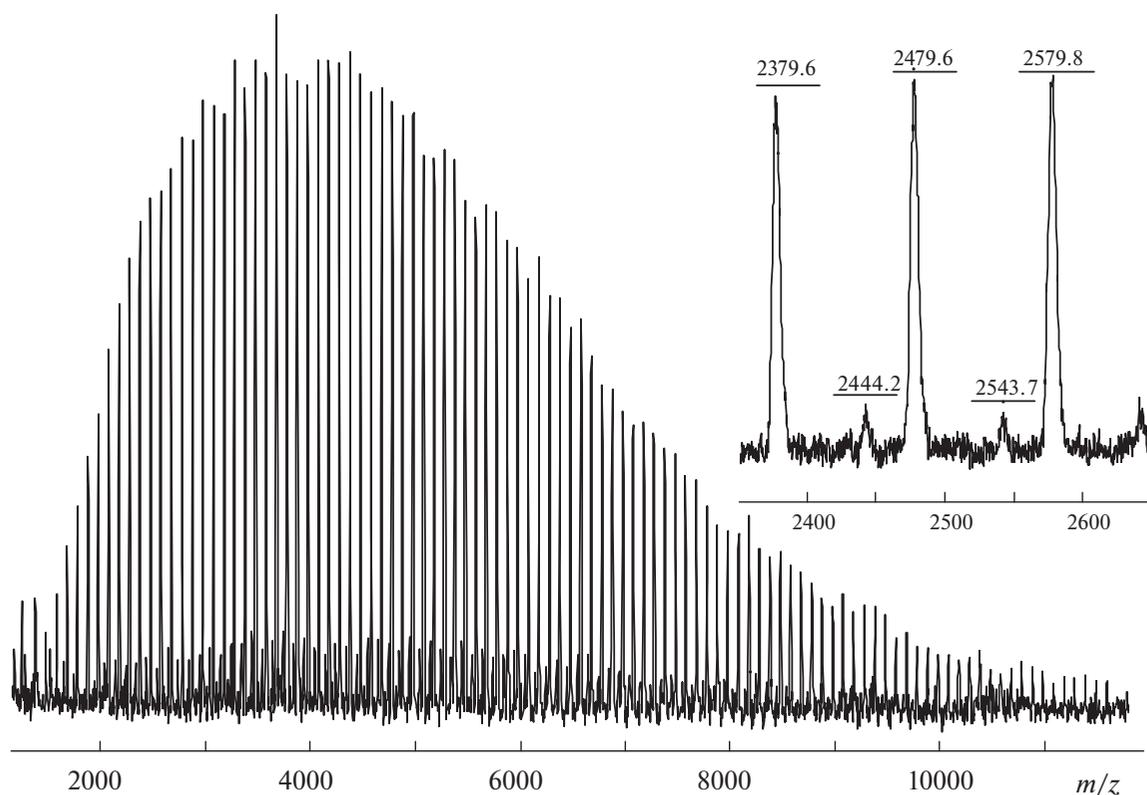


Рис. 1. МАЛДИ масс-спектр ПММА, полученного в присутствии каталитической системы на основе комплекса 2 при 80°C. $[\text{MMA}] : [\text{CCl}_4] : [\text{Ru}] : [i\text{-PrNH}_2] = 10000 : 25 : 1 : 40$. Матрица — DCTB, ионизирующий агент — трифторацетат натрия.

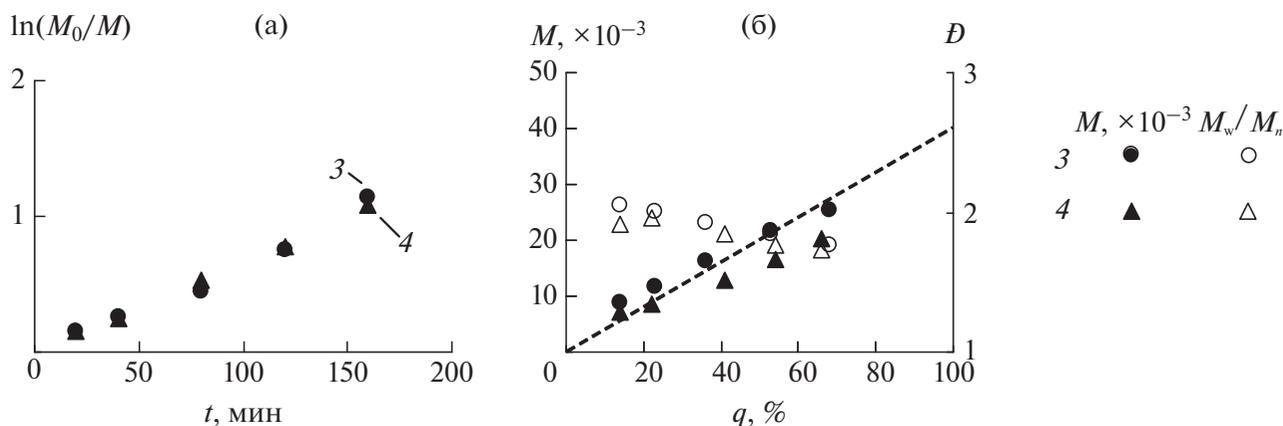


Рис. 2. Кинетические зависимости (а) и зависимости молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров от конверсии (б) при полимеризации ММА при под действием каталитической системы на основе комплексов 3 (кружки) и 4 (треугольники) в присутствии 25 об. % толуола. Темные точки – $M \times 10^{-3}$, светлые – D ; [MMA] : [CCl₄] : [Ru] : [*i*-PrNH₂] = 10000 : 25 : 1 : 40. $T = 80^\circ\text{C}$. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение молекулярной массы.

полимеров несколько выше, чем в случае полимеризации в присутствии рассмотренных выше комплексов 1 и 2, хотя они снижаются с увеличением степени превращения мономера. Так, например, использование хлорного комплекса 4 с лигандом NiXantPhos позволяет получать образцы с дисперсностью на уровне 1.7, в то время как применение каталитической системы на основе сходного по строению комплекса 2, содержащего лиганд XantPhos, дает возможность синтеза ПММА со значением дисперсности, равной 1.5. Такое отличие, вероятно, связано с меньшей стабильностью комплексов с лигандом NiXantPhos в условиях полимеризационного процесса, а также с побочными реакциями, обусловленными наличием в структуре соединений NH-фрагмента,

реакционноспособного по отношению к свободным радикалам за счет подвижного атома водорода [27].

Полимеризация ММА в присутствии соединений 5 и 6, представляющих собой комплексы с лигандом drePhos, также протекает практически с одинаковой скоростью. Для процесса характерна и линейная кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах (рис. 3), однако в отличие от рассмотренных выше комплексов 1–4 контроль над ММР получаемых образцов полимера отсутствует.

Значения молекулярных масс образцов находятся на уровне 50×10^3 , не зависят от конверсии и существенно отличаются от теоретически рассчитанных (табл. 1). При этом величины дисперсности существенно превышают показатели, характерные для процессов, протекающих по механизму с переносом атома, и практически не изменяются в ходе протекания полимеризации.

Наблюдаемое различие в процессах полимеризации, протекающей в присутствии соединений 1–4 с одной стороны и 5–6 с другой, может свидетельствовать о различии в механизмах взаимодействия комплексов со спящими цепями или радикалами роста. Для объяснения данного факта было проведено квантово-химическое моделирование процесса, отображенного на схеме 2, в рамках теории функционала плотности. В частности, были оптимизированы структуры 16-электронных интермедиатов, образующихся из исследуемых комплексов в результате отрыва атомов галогена. Ниже приведены оптимизированные геометрии соответствующих частиц 1а и 5а, содержащих в своей структуре XantPhos и drePhos соответственно.

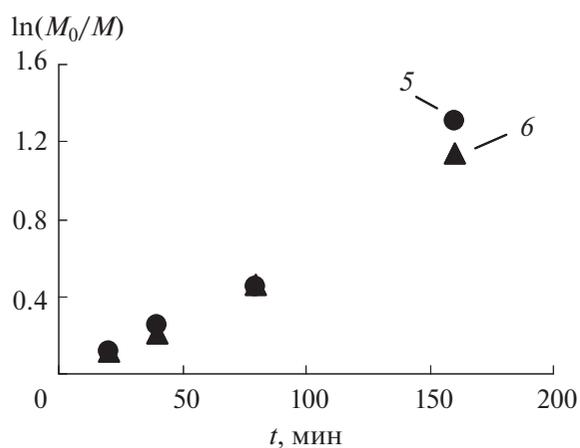
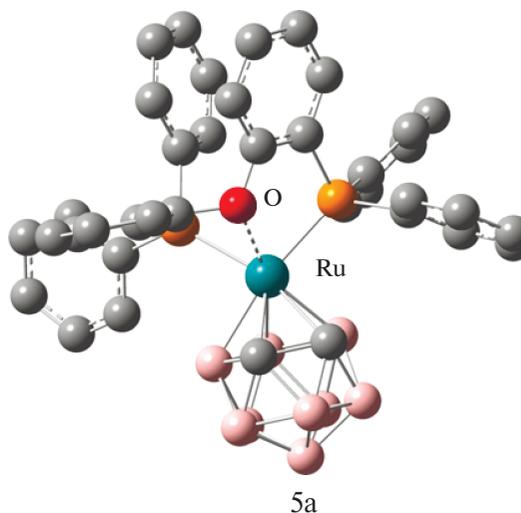
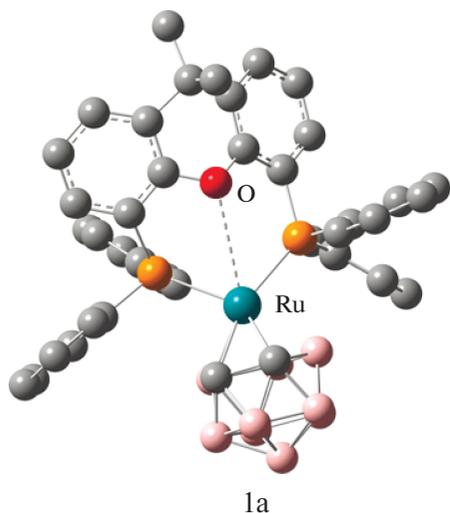


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ММА под действием комплексов 5 (кружки) и 6 (треугольники) в присутствии 25 об. % толуола. [MMA] : [CCl₄] : [Ru] : [*i*-PrNH₂] = 10000 : 25 : 1 : 40. $T = 80^\circ\text{C}$.



Ксантеновый фрагмент в комплексе 1a находится на удалении от атома рутения. Величина валентного угла P–Ru–P составляет 104.3° , а расстояние между атомами рутения и кислорода в оптимизированной структуре равно 3.297 \AA , что значительно больше суммы ковалентных радиусов атомов и позволяет говорить об отсутствии связи между ними. Аналогичная картина наблюдается и в случае комплекса с NiXantPhos. Замена жесткого ксантенового фрагмента на гибкий дифенилоксидный приводит к существенному изменению геометрии интермедиата 5a. В его случае наблюдается уменьшение валентного угла до 99° и расстояния Ru–O до 2.434 \AA , что свидетельствует о наличии слабого взаимодействия между атомами. В структуре 5a атом кислорода экранирует атом рутения, создавая стерические затруднения для взаимодействия со спящей цепью или растущим макрорадикалом.

Таким образом, среди рассмотренных соединений, содержащих P–O–P-лиганды, наибольшую каталитическую активность в исследуемых процессах проявляют карборановые комплексы рутения 1 и 2 с XantPhos, что объясняется их высокой стабильностью в условиях полимеризации. Данные соединения в условиях ARGET ATRP позволяют получать образцы заданной массы с узким молекулярно-массовым распределением за небольшой промежуток времени, что делает их перспективными катализаторами для проведения контролируемой полимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования полимеризации MMA в присутствии новых карборановых комплексов рутения позволяют сделать вывод, что строение стабилизирующего хелатного фосфинового лиганда, входящего в состав металакарборана, существенно влияет на молекулярно-массовые

характеристики получаемых в его присутствии образцов. Наилучший контроль над ММР образцов полимеров обеспечивается при использовании каталитической системы на основе рутенакарборанов 1 и 2 с XantPhos-лигандом, что объясняется их высокой стабильностью в условиях полимеризации. Данные соединения в условиях ARGET ATRP дают возможность получать образцы заданной массы с узким ММР за небольшой промежуток времени. Следует отметить, что указанные комплексы позволяют добиться существенно лучшего контроля над полимеризацией MMA по сравнению с аналогичными производными на основе *бис*-(дифенилфосфино)алкильных лигандов, содержащих длинные цепочки из метиленовых звеньев, подробно изученными ранее [24]. Установленный факт свидетельствует о более высокой стабильности комплексов 1 и 2 и позволяет также рассматривать дифосфиновые лиганды типа XantPhos в качестве удобных строительных блоков для создания новых высокоэффективных рутенакарборановых катализаторов полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (базовая часть Госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 34. P. 15413.
2. Awad M., Dhib R., Duever T. // J. Dispersion Sci. Technol. 2023. V. 44. № 8. P. 1433.
3. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 20. P. 5614.
4. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1721.

5. *Percec V., Barboiu B.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 23. P. 7970.
6. *Zaremskii M.Yu., Bukin E.A., Mineeva K.O., Zezin S.B.* // *Polymer Science B*. 2020. V. 62. № 6. P. 583.
7. *Fors B.P., Hawker C.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 35. P. 8850.
8. *Knyazeva N.A., Grishin I.D.* // *Polymer Science B*. 2022. V. 64. № 5. P.
9. *Bortolamei N., Isse A.A., Di Marco V.B., Gennaro A., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 22. P. 9257.
10. *Pavlovskaya M.V., Kriulichev I.P., Grishin D.F.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 9. P. 1332.
11. *Meleshko T.K., Razina A.B., Bogorad N.N., Kurlykin M.P., Kashina A.V., Gofman I.V., Ten'kovtsev A.V., Yakimansky A.V.* // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 4. C. 385.
12. *Vargas M.G., Aquino G.M., Lugo C.A., Morales S.L., González J.E.T., Le Lagadec R., Alexandrova L.* // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 108.
13. *Cruz T.R., Silva E.A., Oliveira D.P., Martins D.M., Gois P.D.S., Machado A.E.H., Maia P.I.S., Goi B.E., Lima-Neto B.S., Carvalho-Jr V.P.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. № 5. P. e5602.
14. *Martínez-Cornejo V., Velázquez-Roblero J., Rosiles-González V., Correa-Duran M., Avila-Ortega A., Hernández-Núñez E., Le Lagadec R., González-Díaz M.O.* // *Polymers*. 2020. V. 12. № 8. P. 1663.
15. *Song T., Xiang Y., Gao J., Shen X.* // *Polymer Science, Series B*. 2023. V. 65. № 2. P. 103–110.
16. *Dadashi-Silab S., Matyjaszewski K.* // *Molecules*. 2020. V. 25. № 7. P. 1648.
17. *Parkatzidis K., Boner S., Wang H.S., Anastasaki A.* // *ACS Macro Lett.* 2022. V. 11. № 7. P. 841.
18. *Tong Y., Liu Y., Chen Q., Mo Y., Ma Y.* // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 13. P. 6117.
19. *Grishin I.D.* // *Polymer Science C*. 2022. V. 64. № 2. P. 92.
20. *Szczepaniak G., Jeong J., Kapil K., Dadashi-Silab S., Yerneni S.S., Ratajczyk P., Lathwal S., Schild D.J., Das S.R., Matyjaszewski K.* // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. № 39. P. 11540.
21. *Lorandi F., Matyjaszewski K.* // *Israel J. Chem.* 2020. V. 60. № 1–2. P. 108.
22. *Gupta V., Bhajiwala H.M.* // *Polyolefins J.* 2023. V. 10. № 4. P. 235.
23. *Гришин И.Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2020. Т. 8. С. 1520.
24. *Grishin I.D., Turmina E.S., D'yachihin D.I., Chizhevsky I.T., Grishin D.F.* // *Polymer Science B*. 2014. V. 56. № 1. P. 1.
25. *Adams G.M., Weller A.S.* // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 355. P. 150.
26. *Van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J.* // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 1. P. 26.
27. *Zimina A.M., Somov N.V., Malysheva Yu.B., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Grishin I.D.* // *Inorganics*. 2022. V. 10. № 11. P. 206.
28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al.* Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
29. *Grishin I.D., Chizhevsky I.T.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 760. P. 24.
30. *Zimina A.M., Knyazeva N.A., Balagurova E.V., Dolgushin F.M., Somov N.V., Vorozhtsov D.L., Malysheva Yu. B., Grishin I.D.* // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 946–947. P. 121908.