

# Efeitos Estéricos e Eletrônicos de Substituintes Alquilas em Catalisadores Titanocênicos Solúveis na Polimerização Sindiospecífica de Estireno

Brasílio C. A. Pereira, Stanlei I. Klein e Marcos L. Dias

**Resumo:** Titanocenos são catalisadores solúveis conhecidos para a polimerização estereoespecífica de olefinas pró-quirais como o estireno. Nesse trabalho descrevemos as relações entre as características do poliestireno e a estrutura do precursor do catalisador, de fato aqueles da família  $(RCp)_2TiCl_2$  ( $R = H$ , etila, *iso*-propila, *n*-propila, *sec*-butila, *n*-butila, *iso*-amila e *ciclohexila*). Todos os catalisadores são ativos para a produção de poliestireno acima de zero graus centígrados. A sindiotaticidade dos polímeros são dependentes da cadeia lateral dos anéis aromáticos do titanoceno e da temperatura da polimerização. A relação entre os fatores estéricos e eletrônicos do precursor do catalisador e os produtos de polimerização são apresentados e discutidos.

**Palavras-chave:** *Poliestireno, titanocenos, catálise Ziegler-Natta, catálise homogênea, efeitos estéricos e efeitos eletrônicos.*

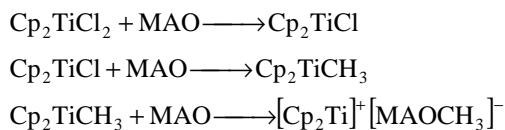
## Introdução

Os catalisadores estudados neste trabalho estão baseados na substituição de um próton do anel ciclopentadieno, Cp, por um grupo alquila. Da complexação desse ciclopentadienilo monosubstituído, RCp, a um sal de metal de transição, forma-se um complexo organometálico do tipo  $(RCp)_mMX_n$ . Para o titânio (IV), a química desses compostos foi primeiro notificada por Sullivan e Little<sup>[1]</sup>, e a primeira aplicação em catálise realizada por Hoecker e Saeki<sup>[2]</sup>. Na polimerização do estireno os titanocenos solúveis tem sido alvo de intensa investigação<sup>[3,4,5]</sup>. Porri e colaboradores, propuseram um mecanismo catalítico a partir de seus estu-

dos sobre sistemas contendo compostos de titânio (III) e (IV) e metilalumoxano (MAO) como co-catalisador. Nessa proposta, o processo se inicia pela redução do catalisador pelo MAO. Em seguida, outra molécula de MAO provoca a substituição de um cloreto, remanescente, do complexo por um grupo metila gerando uma ligação metal carbono e seguindo-se a formação de um composto catiônico pela ação de uma terceira molécula de MAO.

Essa proposta mecanística será utilizada no presente trabalho para apoiar a argumentação sobre os resultados obtidos na polimerização do estireno por oito catalisadores de uma família de titanocenos do tipo  $(RCp)_2TiCl_2$  onde  $R = H$ , etila, *n*-propila, *iso*-propila, *n*-butila, *sec*-butila, *iso*-amila e *ciclohexila*.

*Brasílio C. A. Pereira, Stanlei I. Klein, Instituto de Química de Araraquara, UNESP, R. Prof. Francisco Degni s/n CEP: 14800-900, Araraquara, SP; Marcos L. Dias, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA, C.P. 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ.*



**Esquema 1.** Mecanismo de ativação do complexo  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  para polimerização de estireno.

## Experimental

A síntese dos catalisadores foi baseada no método de Wilkinson e Birmingham. A metodologia utilizada na polimerização do estireno, foi baseado nos trabalhos de Porri e colaboradores<sup>[5]</sup>. Em atmosfera inerte, na temperatura adequada (0°C ou 50°C) e utilizando tolueno seco como solvente, foram adicionados, sob agitação, 8,2 mL de solução de metilalumoxano 0,5 M, a 5 mL de uma solução  $3 \cdot 10^{-6}$  M de catalisador. Em seguida, o volume foi completando até 20 mL com tolueno e a mistura permaneceu sob agitação por 3 min para a formação do complexo ativado. A seguir, foram adicionados 5 mL do monômero à mistura que foi mantida sob agitação pelo período conveniente (a 0°C por um período de 18 horas, e a 50°C por 4 horas).

A reação foi interrompida pela adição cuidadosa de 200 mL de solução 3 M de ácido clorídrico em etanol. O polímero obtido foi filtrado e lavado primeiramente com 10 mL da solução de HCl alcoólica e posteriormente com 20 mL de etanol puro. O sólido foi seco em estufa a 50°C por um período de 12 horas. O polímero bruto seco foi submetido a um processo de extração em soxhlet, com butanona-2 (MEC), por 6 horas.

Os dados de ressonância magnética foram obtidos a partir do Bruker AC 200-F. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram adquiridas pelo Thermal Analyst 3100 da TA Instruments. Para os GPC, foi empregado o cromatógrafo Waters 150CV para trabalho a alta temperatura, equipado com detectores de índice de refração e viscosimétrico. Nesse cromatógrafo, foram utilizadas três colunas diferentes, mStyragel HT6, HT5 e HT4. A temperatura de trabalho foi de 135°C, o solvente utilizado foi o triclorobenzeno numa vazão de 1mL/min. A curva de calibração foi feita com padrões monodispersos de poliestireno.

## Resultados e Discussão

O produto polimérico obtido apresentou-se

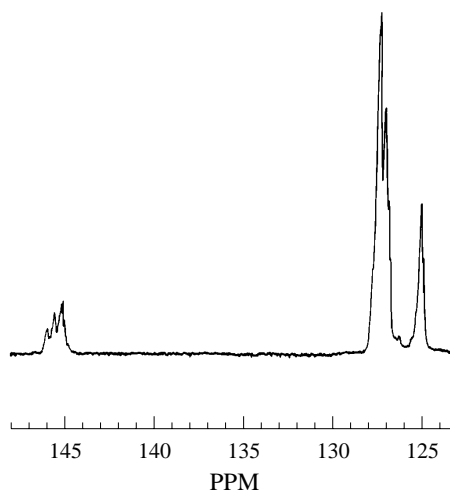
como uma mistura de compostos que puderam ser separados em duas frações pela utilização de butanona-2 (MEC). A parte insolúvel apresentou ponto de fusão no intervalo 260° a 278 °C (Tabela 1), obtidos pela técnica de DSC, o que serviu para caracterizar essa fração como poliestireno sindiotático<sup>[3]</sup>.

A análise por GPC desses polímeros insolúveis em butanona-2 revelou que as massas moleculares são relativamente altas. Para os polímeros obtidos nas reações efetuadas a 50°C essas massas variaram de 30000 a 43000. O sistema catalítico empregado nesse trabalho favoreceu as reações de inserção *versus* reações de terminação de cadeia à baixa temperatura. Dessa forma os polímeros insolúveis produzidos a 0°C mostraram massas moleculares substancialmente mais elevadas, que variaram de 83000 a 129000.

Essa fração do polímero bruto apresentou polidispersão ( $M_w/M_n$ ), abaixo de 2 (Tabela 1). Esse valor é consistente com um processo polimérico onde o catalisador desenvolve um único tipo de sítio ativo. A microestrutura dessa fração insolúvel não foi completamente determinada.

Os espectros de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  dos polímeros solúveis em MEC, obtidos em clorofórmio à temperatura ambiente, indicam uma mistura de polímeros atáticos, com sinais de maior intensidade na região de 145,2 ppm a 146,5 ppm (Figura 1), o que indica uma boa porcentagem de pentades regulares (sindiotáticas) ao longo das cadeias<sup>[6]</sup>.

O primeiro fato que chama a atenção quando da análise dos dados da Tabela 1 é a drástica redu-



**Figura 1.** Espectro de r.m.n. de  $^{13}\text{C}$  do polímero solúvel em butanona-2, obtido na reação cujo catalisador foi o  $(^t\text{BuCp})_2\text{TiCl}_2$  na temperatura de trabalho de 50°C.

ção da massa bruta do polímero obtido, quando se passa do sistema  $Cp_2TiCl_2/MAO$  para o sistema  $(RCp)_2TiCl_2/MAO$ . Essa sensível diminuição do rendimento da polimerização deve certamente estar associada à introdução dos grupos R nos complexos; segundo o mecanismo proposto por Porri<sup>[5]</sup>, fica intuitivo deduzir que em  $(RCp)_2TiCl_2$  existe um aumento de densidade eletrônica sobre o metal, proporcionado pelo simples aumento dos efeitos indutivos dos anéis Cp sobre o metal, provocado pela presença dos grupos alquila. Portanto, quanto maior a indução eletrônica, mais difícil se tornaria a primeira etapa de ativação ( $d^0 \rightarrow d^1$ ) do precursor, o que para a família  $(RCp)_2TiCl_2$  provocaria uma sensível diminuição no número de centros ativos<sup>[4]</sup>, com a conseqüente diminuição da massa bruta de polímero quando comparada a massa obtida com o parente  $Cp_2TiCl_2$  em condições similares.

No presente trabalho, foi muito importante notar que os diferentes efeitos indutivos dos diferentes grupos R, impõe aos complexos que compõem a família  $(RCp)_2TiCl_2$ , atividades catalíticas sutilmente diferentes. Essa sutil porém perceptível diferença pode ser claramente relacionada ao tipo de indução causada por R. Em nosso caso, é possível

subdividir a família de compostos  $(RCp)_2TiCl_2$  em duas sub-famílias, uma delas possuindo um grupo R com um  $CH_2$   $\alpha$  ao anel (R= etila, *n*-propila, *n*-butila e *iso*-amila), que deveria ser a família contendo os metais com maior densidade eletrônica, devido aos efeitos indutivos, do que os metais da sub-família que possuiriam um CH  $\alpha$  ao anel (R= *iso*-propila, *sec*-butila e *ciclo*-hexila).

Assim sendo, era de se esperar que o grupo de complexos com  $CH_2$   $\alpha$  ao anel ( $RCH_2-$ ) produzisse uma quantidade menor de polímero quando comparado aos análogos do grupo de compostos com R com um CH  $\alpha$  ao anel ( $R_2CH-$ ), caso o efeito indutivo fosse o único efeito em operação. Surpreendentemente, os dados mostrados na Tabela 1, obtidos das polimerizações efetuadas a 50°C, indicam justamente uma situação inversa. Para os complexos com  $RCH_2-$ , foram obtidas quantidades superiores de massa bruta de polímero em relação aos complexos com  $RCH-$ . Essa característica pode indicar que, para complexos com  $RCH_2-$ , a pequena desvantagem na catálise, esperada devido a efeitos indutivos, é superada por uma maior influência estérica.

Um efeito muito interessante da influência estérica do grupo substituinte R em compostos do

**Tabela 1.** Resultados da polimerização com  $(RCp)_2TiCl_2$  e análise dos polímeros.

Composto	$T_p^*$ (°C)	$M_p^{\#}$ (mg)	%	Fração insolúvel			Fração solúvel	
				Mw	Mw/Mn	Tm	Mw	Mw/Mn
$Cp_2TiCl_2$	50	552	74	30600	1,34	260	9700	3,27
	0	56	25	90600	1,42	264	12900	2,72
$(EtCp)_2TiCl_2$	50	120	51	34300	1,82	268	3300	1,75
	0	48	56	129100	1,52	272	11800	1,80
$(^nPrCp)_2TiCl_2$	50	138	62	40900	1,78	269	4800	
	0	29	31	128000	1,57	272	13600	1,81
$(^iPrCp)_2TiCl_2$	50	97	42	47600	1,75	269	5000	2,21
	0	102	30	124900	1,46	275	12500	1,91
$(^nBuCp)_2TiCl_2$	50	239	54	36000	1,35	267	7600	2,70
	0	119	33	98600	1,35	273	11200	2,34
$(^sBuCp)_2TiCl_2$	50	174	22	46400	1,33	266	8500	2,26
	0	72	13	90900	1,38	272	10000	2,25
$(^iAmCp)_2TiCl_2$	50	167	67	33100	1,53	266	4000	2,10
	0	23	45	85800	1,60	274	9700	2,11
$(ChCp)_2TiCl_2$	50	161	22	43000	1,29	266	3900	2,10
	0	46	21	83300	1,35	278	9300	2,09

O tempo de polimerização foi de 4 h a 50 °C e de 16 h a 0 °C. A  $[Ti] = 6 \cdot 10^{-7}$  M e a proporção Al/Ti foi de 2700/1.

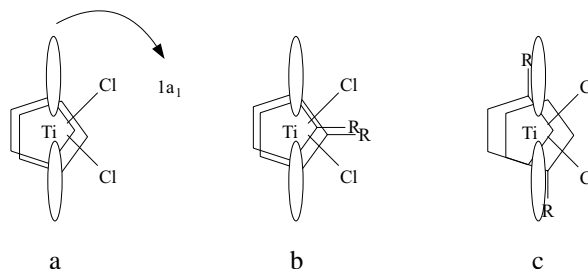
\*  $T_p$  = temperatura de polimerização. #  $M_p$  = massa bruta de polímero obtido na polimerização.

tipo  $(RCp)_2TiCl_2$ , que pode estar associado aos resultados de polimerização acima, foi investigado por Strelets e colaboradores<sup>[9]</sup>, no estudo da eletro-redução de vários compostos daquela família, particularmente com  $M = Ti$  e  $Zr$ , e  $R =$  metila, *iso*-propila, *terc*-butila, *ciclo*-hexila e trimetilsilano. Eles observaram que o aumento da densidade eletrônica sobre o metal em compostos do tipo  $(RCp)_2MCl_2$  induzida pela introdução do substituinte  $R$ , provoca uma maior dificuldade na eletroredução levando os potenciais de redução do primeiro e segundo elétrons para valores mais negativos em relação ao  $Cp_2MCl_2$  (Tabela 2).

De acordo com a Tabela 2, Strelets e colaboradores observaram uma inversão na tendência de aumento do potencial de redução (a entrada do primeiro elétron, que irá se alojar no orbital  $1a_1$ , Figura 2a) quando o substituinte possuía um efeito estérico muito grande, como em  $R =$  *terc*-butila e trimetilsilila. Para justificar essa tendência, aqueles autores levantaram hipóteses, todas elas do ponto de vista dos efeitos do impedimento estérico de  $R$  sobre as características eletrônicas do complexo.

Dentre as hipóteses de Strelets e colaboradores<sup>[9]</sup>, uma delas está baseada nas localizações espaciais dos grupos  $R$  em  $(RCp)_2TiCl_2$ , tal como determinadas por espectroscopia de raios-X. As estruturas cristalinas sugeridas para os compostos  $(RCp)_2TiCl_2$  estudados por Strelets com  $R =$  metila, etila, *iso*-propila e *ciclo*-hexila são mostradas na figura 2b e para os mais volumosos  $R =$  *terc*-butila e trimetilsilano são mostradas na figura 2c.

Observando a Figura 2, fica claro que quanto maior o volume do grupo  $R$  maior será a possibilidade de uma interação de ordem coulômbica entre o grupo alquila (positivado por consequência da doação de densidade eletrônica para o anel) e o orbital



**Figura 2.** Estrutura cristalina dos compostos  $(RCp)_2TiCl_2$ , a- para  $R =$  metila, etila, *iso*-propila e *ciclo*-hexila (pouco volumosos); b - para  $R =$  *terc*-butila e trimetilsilano (muito volumosos).

$1a_1$ , permitindo que esse tipo de complexo (com  $R$  volumoso) sofra uma eletroredução para  $Ti(III)$  facilitada pela razoável interação  $R^{\delta+} \leftarrow 1a_1$  que seria desenvolvida. Assim sendo, a localização privilegiada do grupo alquila volumoso poderia ter um efeito coulômbico que seria mais importante, no tocante à processos de redução, que o seu próprio efeito indutivo. Isso é aparentemente confirmado quando se observa o potencial de redução do 2º elétron, (Tabela 2) os compostos com os grupos mais volumosos são mais susceptíveis a receber um segundo elétron, tendo valores para essa segunda redução até menores que a do parente  $Cp_2TiCl_2$ .

Retomando o mecanismo catalítico<sup>[5]</sup>, temos que na primeira etapa o processo de redução química da espécie contendo  $Ti(IV)$  para  $Ti(III)$ , se agora considerarmos às possíveis interações coulômbicas<sup>[8]</sup> entre o fragmento alquila e o orbital  $1a_1$ , fica claro, pelos resultados obtidos (Tabela 1), que a geometria dos complexos contendo substituintes  $RCH_2-$  deva estar permitindo uma melhor interação entre  $R^{\delta+} \rightarrow 1a_1$ , facilitando o mecanismo de ativação ( $d^1 \rightarrow d^0$ ), proporcionando um número maior de centros ativos e consequentemente uma massa bruta polimérica maior.

Quando observamos a porcentagem de polímero insolúvel obtido em cada um dos casos, ainda à temperatura de  $50^\circ C$ , a divisão da família sugerida acima fica muito clara. Comparativamente, obtivemos uma porcentagem maior de polímero insolúvel quando utilizamos  $Cp_2TiCl_2$  ao invés da família  $(RCp)_2TiCl_2$ . Aparentemente, aqui também o aumento da densidade eletrônica sobre o metal provoca uma diminuição na porcentagem de polímero insolúvel, Mantendo-se a divisão dos compostos em duas sub-famílias, os dados da Tabela 1 mostram que os substituídos com  $RCH_2-$  produziram uma porcentagem de polímero insolúvel superior (51 a 67%) àquela encontrada para

**Tabela 2.** Potenciais de eletroredução\* de  $(RCp)_2TiCl_2$  obtidos em THF<sup>[9]</sup>.

Composto	Potencial de redução do 1º elétron ( $E_1$ ) em mV	Potencial de redução do 2º elétron ( $E_2$ ) em mV
$Cp_2TiCl_2$	- 0,86	- 2,10
$(MeCp)_2TiCl_2$	- 0,93	- 2,12
$(ChCp)_2TiCl_2$	- 0,95	- 2,13
$(^iPrCp)_2TiCl_2$	- 0,96	- 2,14
$(^tBuCp)_2TiCl_2$	- 0,90	- 2,08
$(Me_3SiCp)_2TiCl_2$	- 0,87	- 2,07

\*Em referência ao Calomelanos.

os catalisadores com RCH- (22 a 42%). Caso esse fato também seja relacionado à maior facilidade da primeira sub-família em ter o centro ativo estabilizado por atrações coulômbicas, o caráter estérico de R deve ser o que tem papel determinante nessa última comparação. O polímero insolúvel é o de cadeia mais estereorregular que, no presente caso possui características sindiotáticas (sPS).

A análise dos pesos moleculares dos polímeros insolúveis também mostrou uma característica interessante. Aparentemente, a família  $(RCp)_2TiCl_2$  proporciona em qualquer temperatura um significativo aumento do peso molecular do polímero em relação aos produtos das reações do protótipo  $Cp_2TiCl_2$ . Esse fenômeno pode estar relacionado também a efeitos relacionados aos grupos R. Ainda que eles atuem primariamente na diminuição do número de sítios ativos (efeito indutivo), o seu efeito estérico deve prejudicar de alguma forma as reações de terminação de cadeia, permitindo que um número maior de monômeros sejam introduzidos, o que resultaria em um polímero de maior massa molecular.

Por exemplo, nas polimerizações utilizando catalisadores de sítio único solúveis como os metalocenos, o principal processo de terminação é a “eliminação de hidrogênio  $\beta$ ”. A  $\beta$ -eliminação, só pode ocorrer se a cadeia for capaz de se aproximar do metal e interagir com ele através de uma interação  $\sigma$  agóstica. A presença do grupo R parece minimizar essa interação impedindo de certa forma a ocorrência de reações de terminação através de  $\beta$ -eliminação.

Ainda no quesito de massa molecular dos polímeros formados, é aparente a subdivisão dos compostos substituídos em duas famílias distintas: os resultados de peso molecular dos polímeros insolúveis (sPS) a 50°C, obtidos pela sub-família RCH<sub>2</sub>- (33000 a 41000) e pela sub-família RR'CH- (43000 a 48000), podem indicar que as possíveis interações coulômbicas que são facilitadas na primeira sub-família forcem também uma maior rigidez ao conjunto que suporta o centro ativo, o que permitiria intensificação das reações de terminação, por exemplo, impedindo a formação da cadeia polimérica no sentido de proporcionar à aproximação de hidrogênios- $\beta$  que facilitaríamos os processos de eliminação de cadeia ( $\beta$ -eliminação).

Os resultados de polimerizações efetuadas a 0°C mostram claramente uma menor formação de polímeros, quando comparadas às reações efetuadas

a 50°C, como esperado, uma vez que todos os processos de ativação do pré-catalisador tornam-se energeticamente proibitivos àquela temperatura, além de se tornarem mais lentas às próprias reações de iniciação, propagação e terminação de cadeias, típicas de tais sistemas. Mesmo assim, é de uma forma surpreendente encontrar, nos dados da Tabela 1, os resultados de massa bruta de polímeros formados durante a ação catalítica dos compostos das sub-famílias dos complexos alquil-substituídos. Aquela sub-família contendo grupos RCH<sub>2</sub>- produz massa polimérica bruta menor (23 a 48 mg, exceto R = *n*-butila 119 mg), em contraste com a atividade daquela sub-família a 50 °C, onde era ela a produtora de maior massa bruta de polímeros formados. É possível especular-se que o abaixamento da temperatura tem um efeito, sobre essa sub-família de compostos, de obrigar deslocamento do substituinte R, de maior volume, para dentro da região espacial que envolve a mediatriz do ângulo Cl-Ti-Cl, em uma imitação dos efeitos observados no estado sólido para essa classe de organometálicos. Ora, essa situação pode remover os grupos R substituintes daquela posição média ótima de maximização dos efeitos coulômbicos, responsáveis pela estabilização dos intermediários da redução Ti(IV) → Ti(III). Esse efeito agora minimiza a formação de centros cataliticamente ativos, resultando em uma massa polimérica bruta menor. Uma vez que o efeito estérico/coulômbico parece ter sua importância minimizada pelo “efeito do estado sólido”, é de se esperar que o efeito indutivo do substituinte R venha a se sobrepor, e que seus resultados, em relação à atuação do catalisador, seja espelhada nas propriedades do polímero formado durante a catálise. É necessário dizer que quaisquer comparações desse âmbito, dentro da família de compostos estudada no presente trabalho, pode se tornar contraditória; entretanto, podemos comparar compostos quase semelhantes, como por exemplo os dados oriundos da catálise promovida pelo  $(^nPrCp)_2TiCl_2$  (Mw= 128000) e o parente RCH-  $(^iPrCp)_2TiCl_2$  (Mw= 124900). Esses dados parecem indicar que, uma vez que a pequena quantidade de centros reduzidos seja efetivamente formada à temperatura de 0°C, a densidade eletrônica sobre o metal seria tão incrementada, que grupos substituintes bom indutores teriam, novamente, maior capacidade de tomar parte na transferência coulômbica  $R^{\delta+} \leftarrow 1a_1$ , minimizando o “efeito do estado sólido”, e permi-

tindo aos catalisadores se comportarem como o observado a 50°C. É claro que, como poucos centros foram, naquelas condições, inicialmente formados, o rendimento em massa polimérica bruta continuaria sendo muito baixa. Em geral, os dados da Tabela 1 concordam com o argumento posto acima, quando comparadas as atividades de catalisadores com substituintes R com o mesmo número de átomos de carbono. É de se esperar também que, naquelas baixas temperaturas, as velocidades de reações colaterais de terminação de cadeia também sejam minimizadas, o que favoreceria a formação de cadeias poliméricas de mais alto peso molecular, independentemente do sistema sendo observado.

Outra tendência interessante a se ressaltar está na diminuição sistemática do peso molecular do polímero insolúvel no decorrer de nossa série a 0°C, (Tabela 1). A hipótese que justifica tal comportamento é a atuação sistemática do “efeito do estado sólido” ao longo da série R= etila à ciclohexila. Assim, independentemente de outros efeitos de natureza eletrônica, os substituintes R teriam a tendência de cada vez mais se localizarem na região do espaço que compreende as ligações TiCl<sub>2</sub>, provocando um efeito estérico comprometedor da atividade catalítica geral dos complexos, à medida que aumenta o tamanho de R.

## Conclusão

A análise dos poliestirenos sindiotáticos obtidos por esses catalisadores à temperaturas de 0 e 50°C indica ainda o efeito fundamental de um fator estérico que realça os efeitos eletrônicos através de um efeito coulômbico, que opera sobre os substituintes e os orbitais baseados no metal. Esse efeito coulômbico nunca havia sido relacionado à

atividade catalítica de um metalloceno de titânio. Em todos os casos estudados, os polímeros formados pelos compostos substituídos apresentam maior peso molecular, maior polidispersão e, em princípio, maior estereoregularidade do que aquele formado pelo protótipo Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>.

O presente trabalho sugere que é possível “afinar” o catalisador para que ele reproduza o tipo de característica da cadeia polimérica para a produção de polímeros com qualidades específicas.

## Referências Bibliográficas

1. Sullivan, N. F.; Little, W. F.; - *J. Organomet. Chem.* 8(2), 277. (196)
2. Hoecker, H.; Saeki, K.; - *Makromol. Chem.* 148, 107. (1971)
3. Dias, M. L.; Giarrusso, A.; Porri, L.; - *Macromol.* 26, 6664. (1993)
4. Grassi, A.; Pellicchia, C.; Oliva, L.; Laschi, F.; - *Macromol. Chem. Phys.* 196, 1093. (1995)
5. Ricci, G.; Bosisio, C.; Porri, L.; - *Macromol. Rapid Commun.* 17, 781. (1996)
6. Wilkinson, G.; Pauson, P. L.; Birmingham, J. M.; Cotton, F. A.; - *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1011. (1953)
7. Wilkinson, G.; Birmingham, J. M.; - *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4281. (1954)
8. Garbassi, F.; Gila, L.; Proto, A.; - *Polymer News* 19, 367. (1994)
9. Soloveichik, G.L.; Gavrilov, A. B.; Strelets, V. V.; - *Metalloorg. Khim.* 2, 2, 431. (1989)