

УДК 541.64, 547-311

**РЕАКЦИИ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ ЦИКЛИ-
ЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ДВОЙНЫМИ
МЕТАЛЛОЦИАНИДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ**

© 2023 г. Д. А. Пятаков^{a*}, И. Э. Нифантьев^{a b}

*^a Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

*^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1-3*

**e-mail: dinamitry06@gmail.com*

Поступила в редакцию 07.11.2023 г.

После доработки 12.12.2023 г.

Принята к публикации 25.12.2023 г.

Двойные металлоцианидные катализаторы – это уникальные гетерогенные катализаторы, не имеющие альтернативы для промышленной полимеризации пропиленоксида с целью получения полипропиленоксида со свойствами, необходимыми для специализированных применений: низкой степенью ненасыщенности, высокими молекулярными массами и гидроксильными числами. Эти катализаторы известны еще с 1960-х гг., но посвященные им публикации в академической литературе стали появляться лишь с начала 2000-х гг., что совпало с интересом к сополимеризации эпоксид/ CO_2 и прочим каталитическим процессам. Настоящий литературный обзор призван систематизировать информацию по применению двойных металлоцианидных катализаторов в реакциях (со)полимеризации с участием эпоксидов и других циклических мономеров. Большое внимание уделено вопросам хемо- и региоселективности, механистическим аспектам сополимеризации эпоксид/ CO_2 . Благодаря использованию ионных жидкостей и других гомо- и гетерогенных катализаторов в реакции эпоксидов и CO_2 , двойные металлоцианидные катализаторы можно “настраивать” для селективного получения полиэфиркарбонатов, поликарбонатов или циклических карбонатов. Представлена информация по применению данных процессов для получения функционализированных (со)полимеров. Освещены результаты сополимеризации эпок-

сид/циклический ангидрид и многокомпонентных реакций эпоксид/циклический ангидрид/ CO_2 и эпоксид/ ϵ -капролактон/ CO_2 , в том числе с применением многокомпонентных каталитических систем на основе рассматриваемых катализаторов. Успехи в этой области дают основание полагать, что двойные металлоцианидные катализаторы и многокомпонентные каталитические системы на их основе займут прочное место в синтезе полимерных материалов будущего.

ВВЕДЕНИЕ

Полипропиленоксид (**ППО**) – крупнотоннажный продукт, который находит применение в синтезе других широко востребованных полимеров – полиуретанов (**ПУ**), а также как неионогенное ПАВ [1–3]. В промышленности ППО получают полимеризацией с раскрытием цикла (ring-opening polymerization, **ROP**) пропиленоксида (**ПО**) в присутствии катализатора и инициатора, или “стартера”. При использовании в качестве “стартеров” многоатомных спиртов получаемые ППО представляют собой ППО-полиолы, которые в свою очередь служат мономерами в последующей поликонденсации с ди- и триизоцианатами в синтезе ПУ:

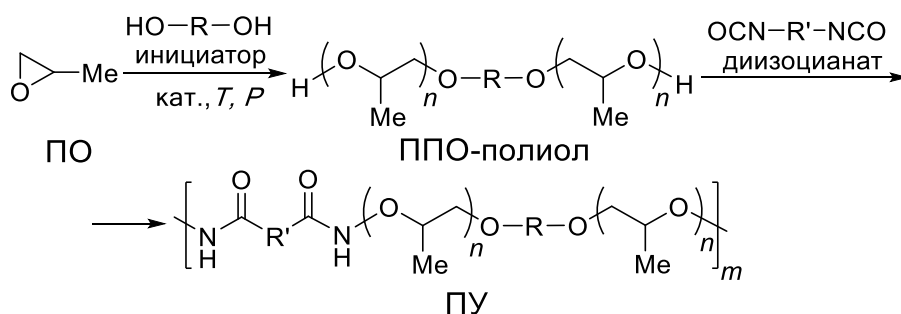
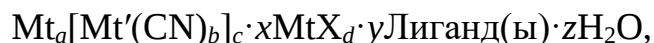


Схема 1

В промышленности широко распространена КОН-катализируемая анионная полимеризация ПО, но она имеет ряд недостатков [1]. Для получения ППО со свойствами, необходимыми для специализированных применений, используются двойные металлоци-

анидные (double metal cyanide – **DMC**) катализаторы. Они представляют собой гибридные (органонеорганические) материалы, состав которых выражается формулой



где $\text{Mt} = \text{Zn}, \text{Fe(II)}, \text{Ni(II)}$ и т.д., $\text{Mt}' = \text{Co(III)}, \text{Fe(II)}, \text{Fe(III)}$ и т.д.; MtX_d – соль металла Mt , используемая в синтезе; x, y и z зависят от способа получения катализатора [4]. Наиболее доступными и активными являются цинк-кобальтовые ($\text{Mt} = \text{Zn}, \text{Mt}' = \text{Co(III)}$) катализаторы, получаемые из ZnCl_2 и $\text{K}_3[\text{Co(CN)}_6]$. “Атрибутом” высокоактивных DMC-катализаторов является *трет*-бутанол (**ТБ**) и солиганды, в качестве которых обычно выступают олигомерные простые полиэфиры. В отличие от КОН-катализируемой анионной полимеризации, Zn-Co DMC-катализаторы высокоэффективны, они позволяют синтезировать ППО-полиолы со значительно более высокими молекулярными массами, которые при этом содержат на порядок меньшее число ненасыщенных групп и характеризуются более высокими гидроксильными числами. DMC-катализируемая полимеризация ПО с экстремально низкими нагрузками, достигающими 25 м.д. [1, 3], не требует регенерации катализатора, но ее недостатками являются чувствительность каталитической системы к влаге, содержащейся в реагентах, и образование так называемых “высокомолекулярных хвостов” [3].

DMC-катализаторы характеризуются высокой аморфностью, что затрудняет их фазовый анализ, основанный на порошковой рентгеновской дифракции, а попытки квантово-химического моделирования пока сильно ограничены [5, 6]. При этом ряд авторов полагает, что в основе материалов лежит кристаллическая структура $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, а катионы цинка из ZnCl_2 координированы по атомам азота CN-групп *на периферии*, неся также лиганды в виде ионов хлора (или OH^-), молекул ТБ, солиганда или воды [7] (схема 2). Анионы $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ не лабильны, и механизм катализа неразрывно связан с лабильностью связей $\text{Zn}-\text{O}$ и $\text{Zn}-\text{Cl}$, поэтому такие периферийные атомы цинка рассматриваются как активные центры. В то же время анионы $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ формируют необходимую мезопористость материала [8] и неизбежно “настраивают” льюисовскую кислотность Zn^{2+} , внося свой вклад в активность этих материалов. Известно, что полимеризация с участием DMC-катализаторов сопровождается разрушением матрицы материала (фрагментацией) [9], но детальное изучение структурных превращений не проводилось. Кроме этого, изменение структуры катализатора возможно не только в процессе синтеза, но и во время преактивации, заключающейся в нагревании его вместе со “стартером” при 80–150 °С в вакууме (< 200 мм рт. ст.) перед добавлением мономера [10]. Сравнительно недавно было показано [11], что ТБ-

содержащие DMC-материалы в этих условиях претерпевают необычную реакцию разложения лиганда



вследствие чего они могут содержать фрагменты Zn–OH, наличие которых роднит их с цинксодержащим ферментом карбоангидраза [12].

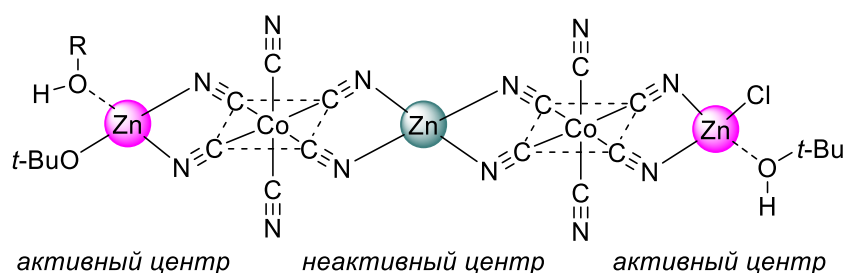


Схема 2

Долгое время эти катализаторы присутствовали только в патентной литературе, относящейся к синтезу ППО-полиолов, а посвященные им публикации в академической среде начали появляться лишь в 2000-х гг., что во многом совпало с интересом научного сообщества к родственному процессу, сополимеризации эпоксидов и диоксида углерода CO₂ (ring-opening copolymerization, **ROCOP**). ROCOP эпоксид/CO₂ очень притягательна для изучения, с одной стороны, с точки зрения фиксации атмосферного CO₂, доступного C1-мономера, в рамках борьбы с глобальным потеплением, а с другой стороны – с точки зрения получения полиэфиркарбонатов (**ПЭК**) как биоразлагаемых полимеров [13]. Этот процесс стал вторым по важности прило-

жением рассматриваемых катализаторов. Далее последовало изучение DMC-катализаторов в других процессах, в первую очередь сополимеризациях с участием эпоксидов, а также в гидроаминировании алкенов и алкинов [14, 15], переэтерификации триглицеридов [16–22] и карбонатов [23–25], поликонденсации между глицерином и янтарной кислотой [26–28], реакциях конденсации [29–34] и прочих реакциях [35–38].

DMC-катализируемой сополимеризации эпоксидов и CO_2 посвящен ряд обзоров (например, [39–43]), однако они затрагивают отдельные стороны и страдают от отсутствия комплексного анализа публикаций по этой теме, в том числе самых свежих. Цель настоящего обзора заключается в систематизации данных о применении DMC-катализаторов в синтезе полимерных материалов, помимо ППО-полиолов. Освещены DMC-катализируемые ROCOP эпоксид/ C1 -сомономеры (CO_2 , CS_2 , COS) и эпоксид/циклический ангидрид, а также многокомпонентные реакции сополимеризации эпоксид/циклический ангидрид/ CO_2 и эпоксид/ ϵ -капролактон/ CO_2 . Представлены результаты по применению многокомпонентных каталитических систем на основе DMC-материалов в указанных процессах. Большое внимание уделено вопросам хемо- и региоселективности,

механистическим аспектам DMC-катализируемой ROCOP эпексид/CO₂.

DMC-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ ЭПОКСИДОВ И C1-СОМОНОМЕРОВ (CO₂, CS₂, COS)

Сополимеризация эпексидов с CO₂.

Общая характеристика.

В отличие от гомогенных металлокомплексных катализаторов, например селеновых комплексов Co(III) и Cr(III), дающих алифатические поликарбонаты (ПК), такая сополимеризация на DMC-катализаторах приводит к ПЭК [40].

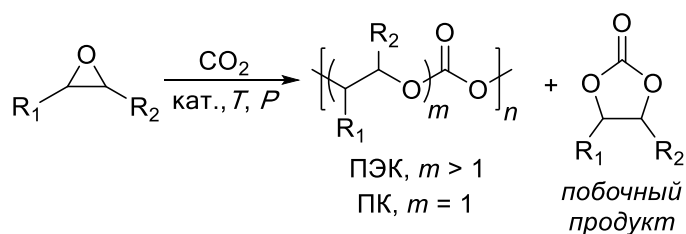


Схема 3

Аналогично гомополимеризации ПО, при использовании в качестве “стартера” многоатомного спирта или многоосновной кислоты продуктами процесса служат соответствующие ПЭК-полиолы. ПЭК-полиолы демонстрируют хорошую гибкость, окислительную и гидролитическую стабильность, и, наряду с ППО-полиолами, интересны

как мономеры для синтеза ПУ. Побочными продуктами являются циклические карбонаты (схема 3), которые также представляют ценность в качестве электролитов для Li-ионных батарей [44, 45] и компонентов современных технологий переработки углеводородов [46, 47]. Помимо селективности процесса сополимеризации по отношению к ПЭК, важной характеристикой самого ПЭК является степень внедрения CO₂ (содержание карбонатных звеньев) F_{CO_2} , определяемая как доля карбонатных звеньев от общего числа звеньев в сополимере (карбонатные + эфирные). Достижение высоких значений F_{CO_2} , которые в пределе составляют 100%, как у ПК (чередующиеся сополимеры), необходимо не только с точки зрения эффективного использования CO₂. При возрастании F_{CO_2} увеличивается содержание первичных групп OH в ПЭК, что положительно влияет на их реакционную способность в синтезе ПУ [48]. В то же время именно наличие эфирных фрагментов в составе придает ПЭК физико-химические свойства, выгодно отличающие их от ПК [49].

Как и в гомополимеризации ПО, инициаторами (“стартерами”) сополимеризации ПО/CO₂ чаще всего выступают олигомеры на основе пропиленгликоля и глицерина, но могут применяться, например, параформ [50] и фенолы [51, 52]. Хорошо координирующиеся амины,

способные хелатировать ионы Zn^{2+} (диэтаноламин, диэтиленetriамин и т.п.), мочеви́на и низкомолекулярные карбоновые кислоты (муравьи́ная, уксу́сная и масля́ная) выступают ингибиторами процесса [53]. При этом некоторые алифатические дикарбоновые кислоты [54, 55] и ароматические многоосновные кислоты [56-58] успешно применялись в сополимеризации эпоксидов и CO_2 , причем сила кислот влияла на каталитическую систему. Было обнаружено, что слабые кислоты (pK_{a1} 4.43–4.72) выступают инициаторами, тогда как сильные кислоты (pK_{a1} 1.87–4.2) действуют как инициаторы-передатчики цепи (“chain initiation-transfer agents”), т.е. иницируют катионную ROP эпоксидов, а *in situ* образующийся ППО-полиол служит инициатором сополимеризации.

В центре внимания исследователей располагается сополимеризация ПО и CO_2 [49, 57, 59–70]. Ряд статей посвящен влиянию способа получения ДМС-материалов на их каталитические свойства в этом процессе. Соотношение неорганических прекурсоров в синтезе ДМС-материалов и его связь с каталитическими свойствами изучались лишь в одной статье [59]. Наибольшие активность катализатора и селективность по ПЭК наблюдались в случае максимального избытка $ZnCl_2$ (в данном случае 8 моль на 1 моль $K_3[Co(CN)_6]$), что в целом коррелирует с поведением ДМС-катализаторов в гомополимеризации ПО [71].

Однако полученные авторами работы [59] катализаторы были неэффективны в синтезе ПЭК из-за низкой F_{CO_2} (~7%), поэтому обнаруженные ими закономерности не могут быть распространены на другие DMC-катализаторы. I.Kim с соавторами исследовали влияние природы галогенидов ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) на свойства DMC-материалов, синтезированных с использованием ТБ и политетраметиленэфиргликоля (ПТМЭГ) в качестве солигандов [61]. Наилучшими с точки зрения F_{CO_2} (36%) и полидисперсности D (~1.0) сополимеров были катализаторы, полученные на основе ZnBr_2 . В статье [62] представлен механохимический синтез ТБ-содержащих DMC-катализаторов с применением простых полиэфиров в качестве солигандов: полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля и ПТМЭГ. Они показали умеренную активность, но дали ПЭК с высокой $M_n = 61 \times 10^3$ и узким ММР ($D = 1.46$), а степень внедрения CO_2 составила 36–43%, что несколько больше, чем для DMC-катализатора, полученного традиционным синтезом (32%). Влияние природы лиганда, как альтернативы ТБ, в механохимическом синтезе DMC-катализаторов ранее уже было исследовано в работе [72], но представленные там образцы не превосходят ТБ/полиэфир-содержащие материалы по своим каталитическим свойствам. DMC-катализаторы на основе алкилнитрилов как лигандов превосходили по активности традиционные ТБ-содержащие катализа-

торы в ROCOP ПО/CO₂, а наибольшую активность имели материалы на основе ацетонитрила (частота оборотов 475 ч⁻¹) [73]. Проведена сополимеризация ПО на высококристаллическом DMC-катализаторе, она характеризовалась высокой селективностью по ПЭК (> 95%), степень внедрения CO₂ составила 39% [67].

Несколько статей посвящено влиянию других факторов на DMC-катализируемую сополимеризацию ПО/CO₂. Так, высокую селективность по ПЭК (< 3% циклического карбоната) демонстрировал нанесенный на оксид титана DMC-катализатор [74]. Наблюдаемую селективность авторы связали с подавлением “back-biting” (см. ниже) вследствие облегчения адсорбции ПО на подложке TiO₂ как кислоте Льюиса (повышается вероятность роста цепи). Для увеличения молекулярной массы и степени внедрения CO₂ предложено использовать ультразвук; несмотря на положительный эффект, сополимеры имели довольно высокие значения $\bar{D}$ (2.0–3.5), и скорость процесса при выбранной температуре реакции (60 °C) повышалась незначительно [64]. Описана низкотемпературная сополимеризация ПО/CO₂, проводимая при 40–80 °C, которая позволяет получать ПЭК с селективностью до 94% и высокими M_n и F_{CO_2} – до 36.5×10^3 и 75% соответственно [65]. На данный момент работа [58], в которой “стартером” выступала 1,2,4,5-бензолкарбоновая кислота, представляет собой ре-

корд по достигнутой степени внедрения CO_2 – до 96%, а также значений $\bar{D}$ – до 1.08. В работах [60, 68, 70, 75] представлены синтез и исследование свойств ПУ, полученных из ПЭК-полиолов на основе ПО.

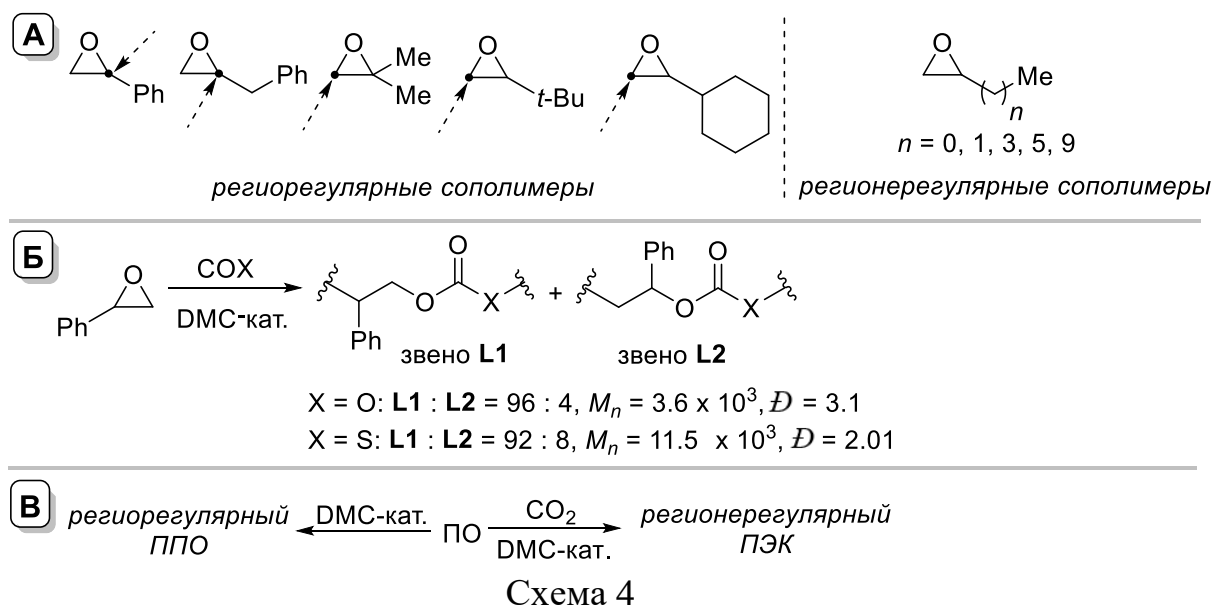
Помимо сополимеризации ПО активно изучается сополимеризация циклогексеноксида (ЦГО) [61, 63, 76–84]. Указанные выше ТБ/ПТМЭГ-содержащие ДМС-материалы на основе галогенидов ZnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или I) были протестированы и в ROCOP ЦГО/ CO_2 [61]. Наибольшая F_{CO_2} (53%) наблюдалась для ПЭК в случае катализатора на основе ZnCl_2 , тогда как образец на основе ZnBr_2 превосходил его по активности, давая сополимер с меньшим $\bar{D}$ и незначительно меньшей $F_{\text{CO}_2} = 51\%$. M.J. Yi и сотрудники [76] исследовали катализаторы, полученные с помощью метода обратной эмульсии; они показали более высокую F_{CO_2} (58%) и сопоставимую активность в сравнении с образцом, полученным традиционным способом. M.M. Dharman с соавторами применили микроволновый нагрев в сополимеризации ЦГО при низком давлении (9.7 бар), что привело к снижению индукционного периода (< 30 мин), и полученный сополимер имел $M_n = 14.5 \times 10^3$ ($\bar{D} = 1.5$) с содержанием карбонатных звеньев 75% [78]. Нанесение наноламеллярного ДМС-катализатора [65] на силикагель увеличивает его

активность в сополимеризации ЦГО/CO₂, производительность которой достигает 7.5 кг ПЭК/г катализатора (100 °С, 3.8 МПа), частота оборотов 3815 ч⁻¹ [81]. Однако в более поздней работе этих же авторов было показано, что предварительная термообработка катализатора при 210 °С без нанесения на SiO₂ еще более перспективна: в этом случае синтез приводит к практически чередующемуся сополимеру с $F_{CO_2} = 97\%$ и характеризуется производительностью 8400 г ПЭК/г Zn (4.0 МПа, 80 °С, 5 ч) [84]. Применение в качестве сомономера, кроме ЦГО и CO₂, 4-винилциклогексеноксида даёт сополимеры, которые можно постмодифицировать по тиол-еновой реакции [85].

Сополимеризация смеси ПО и ЦГО с CO₂ [86] позволяет получать сополимеры с физико-химическими характеристиками (например, температурой стеклования T_g), отличными от таковых для гомосополимеров ПО и ЦГО, и, изменяя соотношение ПО : ЦГО, можно синтезировать сополимеры с заданными свойствами. Придание ПЭК нужных свойств возможно при использовании других эпоксидов в качестве мономеров, а наличие дополнительных функциональных групп в мономере открывает пути для постмодификации полученных сополимеров. Среди изучаемых в реакции с CO₂ мономеров представлены стиролоксид [87–90], этиленоксид [91, 92], эпихлоргидрин [93], глицидилакрилат [94], фенилглицидиловый эфир [95] и другие [89, 90,

96–98]. Х.-Н. Zhang и сотрудниками изучили влияние строения эпоксида на характеристики процесса и обнаружили, что объемные заместители – 2,2-диметил, *трет*-бутил, циклогексил, децил и бензил способствуют увеличению степени внедрения CO₂, которая может быть почти количественной (> 99%) [89]. Региорегулярная сополимеризация наблюдается в случае стиролоксида и бензилоксирана, причём эпоксидный цикл раскрывается по метиновому атому углерода, тогда как для изобутиленоксида характерна региорегулярная сополимеризация, при которой цикл раскрывается по метиленовому атому углерода (схема 4А; предпочтительное направление раскрытия цикла показано стрелками). Стиролоксид склонен образовывать регионерегулярные полимеры, поэтому наблюдаемая высокая региоселективность, равная 96% (схема 4В) представляет собой необычный результат, свидетельствующий о том, что регионаправленность определяется электронными, а не стерическими, эффектами [88, 89]. ПО и эпоксиды с линейными алкильными заместителями образуют в аналогичных условиях регионерегулярные сополимеры [89]. Подобно анионным катализаторам, полимеризация ПО на DMC-катализаторах региоселективна и приводит исключительно к ППО с соединением звеньев “голова к хвосту” [53, 99]. Соответственно фундаментальным отличием DMC-катализируемой ROCOP ПО/CO₂ от ROP ПО является отсутствие ре-

гиоселективности процесса (схема 4С). Селективность сополимеризации эпихлоргидрин/ CO_2 по ПЭК составляет 89–95% и превосходит таковую в случае гомогенного катализа с использованием саленового комплекса Co(III) , а F_{CO_2} достигает 71% [93].



В контексте получения ПЭК заметное место занимают нетрадиционные DMC-материалы, а также бинарные каталитические системы и композитные катализаторы, в состав которых входят DMC-материалы. J.K. Varghese с соавторами [101] синтезировали катализатор состава $[\text{ZnCl}_2][\text{HCo(CN)}_6] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ по обменной реакции между ZnCl_2 и $\text{H}_3[\text{Co(CN)}_6]$ в метанольном растворе. Это комплексное соединение не является гибридным материалом, но оно родственно DMC-катализаторам. Каталитические свойства этого соединения в синтезе ПЭК на основе ПО были значительно лучше, чем у DMC-

катализаторов с ТБ в качестве единственного лиганда. Аналогичным образом был получен катализатор из $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и 2-этилгексаноата цинка $\text{Zn}(\text{Oct})_2$ [102]. Цинк-хромовые материалы на основе $\text{Zn}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$, ZnCl_2 и ТБ, полученные механохимическим синтезом, демонстрировали хорошую активность и эффективность в сополимеризации ПО/ CO_2 , давая ПЭК с $M_n = 68.6 \times 10^3$ и $D = 1.68$ (70 °C, 4 МПа, 24 ч) [103]. L.B. Lu с соавторами [104] синтезировали мультиметаллические катализаторы, в которых в качестве прекурсоров выступала смесь ZnCl_2 и NiCl_2 с различным соотношением солей, а также один из цианокомплексов $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$ или $\text{Fe}(\text{III})$, но они демонстрировали достаточно низкую активность в ROCOP ПО/ CO_2 .

В сополимеризации ПО/ CO_2 протестированы нетрадиционные Zn-Ni катализаторы на основе $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ и ZnCl_2 , полученные с использованием различных органических лигандов – ТБ, 1,2-диметоксиэтана (глим), 2-метоксиэтанола, 1-метокси-2-пропанола, этиленгликоля и пропиленгликоля [63]. Природа органического лиганда оказывала влияние на каталитическую активность, и в этом отношении наилучшим лигандом был глим, но практически не влияла на композиционный состав сополимеров ($F_{\text{CO}_2} \sim 60\%$). G. Penche с сотрудниками изучали ДМС-материалы на основе тетрацианоникелатов $\text{Mt}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, MtCl_2 и ТБ, где $\text{Mt} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ [105]. Хотя эти ката-

лизаторы показали практически 100% селективность, они серьезно уступали Zn-Co материалам в активности и эффективности, давая ПЭК с невысокими $M_n = (11.0-36.5) \times 10^3$ и $F_{CO_2} = 13-42\%$ и широким ММР ($D = 2.5-5.0$). ТБ/ПТМЭГ-содержащие Co-Ni материалы также Zn-Ni материалы характеризовались наилучшей эффективностью в демонстрировали посредственные каталитические свойства [106]. В то же время реакция в присутствии Zn-Ni материалов, полученных механохимическим синтезом, приводит к ПЭК с $M_n = 10.3 \times 10^3$ и $D = 1.45$ и высоким значением $F_{CO_2} = 84\%$ [107]. В работе [108] получен ряд Zn-Mt катализаторов из $ZnCl_2$, ТБ и $K_x[Mt(CN)_y]$, где Mt = Cr(III), Ni(II), Mo(IV), Mn(III), Fe(II) и Cd(II), а также Zn-Co катализаторов, в синтезе которых вместо $K_3[Co(CN)_6]$ использовали комплексы $K_3[Co(CN)_5X]$, где X = Cl, Br, I, NO₂ или N₃. Среди этих катализаторов синтезе почти чередующегося сополимера из ПО и CO₂.

Небольшая добавка (мольное соотношение 1 : 10) DMC-материала к глутарату цинка, гетерогенному катализатору сополимеризации ПО/CO₂ до соответствующего ПК, приводит к синергетическому эффекту на активность: производительность увеличивается с 134 до 508 г сополимера/г катализатора для чистого глутарата цинка и композита соответственно, а F_{CO_2} сополимера уменьшается несуще-

ственно, с ~100 до 98% [109]. В то же время небольшая добавка глутарата цинка к DMC-материалу (массовое соотношение 1 : 10) также улучшает свойства DMC-катализаторов: производительность возрастает с 1334 до 1689 г ПЭК/г катализатора, а F_{CO_2} соответствующего ПЭК – с 23 до 47% [110]. Также изучалась бинарная каталитическая система, включающая RET-комплекс (rare-earth ternary complex – тройной комплекс на основе соединений РЗЭ). Композит RET/DMC (RET = $(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_3\text{Y}$ -Глицерин- ZnEt_2) был более активен, чем RET-комплекс или DMC-катализатор по отдельности; полученные с его помощью ПЭК характеризовались высокими M_n – 93×10^3 или 114×10^3 в зависимости от условий, но имели высокие D – 3.16 или 4.64 соответственно [111]. Применение бинарной системы DMC/селеновый комплекс Co(III) в сополимеризации ЦГО/ CO_2 изучали в двух работах [112, 113], среди которых выделяется реакция в среде сверхкритического CO_2 , позволившая получить сополимер с содержанием карбонатных звеньев до 99% [113]. Следует отметить, что способ синтеза DMC-материалов и глутарата цинка, а также способ получения непосредственно композитов на их основе, теоретически должны влиять на свойства указанных выше гетерогенных каталитических систем, но пока детальные исследования в этой области не проводились.

Как видно из изложенного выше, связь между природой DMC-материалов и их каталитическими свойствами в ROCOP эпоксидов и CO₂ сложна и трудно прогнозируема. В целом рассматриваемый процесс реализуется в достаточно жестких условиях, а полученные ПЭК характеризуются сравнительно небольшими M_n $((10-40) \times 10^3)$ и высокими $\bar{D}$ (> 1.5). Величины F_{CO_2} для этих полимеров зависят от природы эпоксида и на данный момент для ПО редко превышают 40%, в то время как для ЦГО они значительно больше и обычно не менее 75%. Недостатком DMC-катализируемой сополимеризации эпоксид/CO₂ на пути к масштабированию является низкая производительность полунепрерывного процесса, составляющая в случае ПО всего 0.1 кг⁻¹ л⁻¹ ч⁻¹ [68]. Потенциал в этом отношении имеет непрерывный процесс, имеющий на порядок более высокую производительность – 1.5 кг⁻¹ л⁻¹ ч⁻¹ [69], но его возможности до конца не изучены. Также большую перспективу имеют бинарные и многокомпонентные каталитические системы с участием DMC-материалов, которые бы сочетали положительные свойства отдельных катализаторов.

Сополимеризация эпоксидов с CS₂ или COS

Научное сообщество ищет способы химической утилизации CS₂ и COS и в этом контексте рассматривает их как C1-сомономеры с целью получения труднодоступных серусодержащих полимеров. Как и в

случае гомогенного металлокомплексного катализа [114], особенность DMC-катализируемой сополимеризации эпексид/CS₂ заключается в протекании O/S-обменных реакций, обуславливающих образование смесей серосодержащих полимеров сложного состава и циклических тиокарбонатов. В присутствии катализатора CS₂ превращается в смесь CS₂, COS и CO₂, а эпексид может частично превращаться в эписульфид. Основными продуктами перекрестных реакций служат полимеры, содержащие преимущественно моно- и дитиокарбонатные, карбонатные, простые эфирные и тиоэфирные звенья, а побочными продуктами – циклические моно-, ди- и тритиокарбонаты (схема 5А).

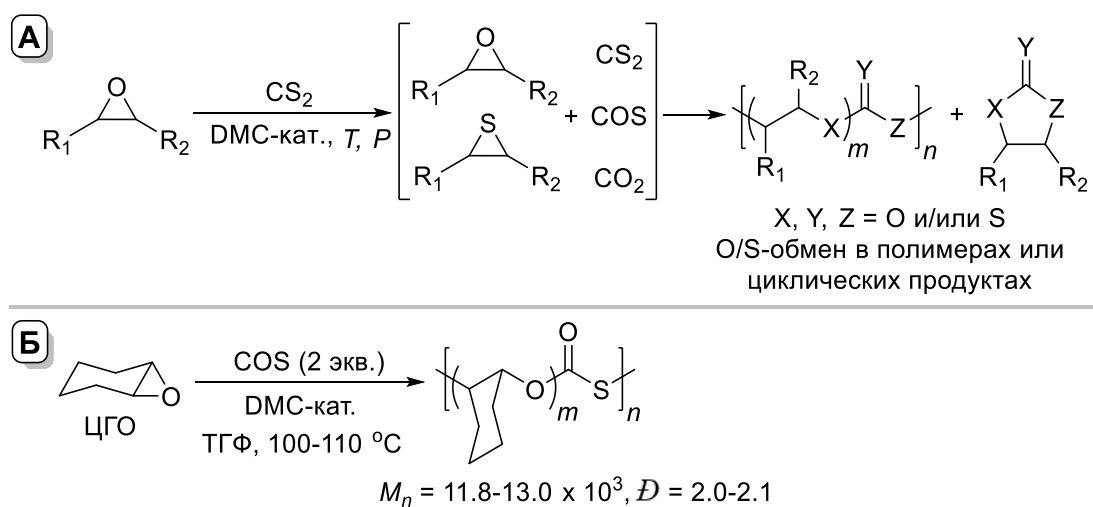


Схема 5

Так, в случае ПО/CS₂ циклические тиокарбонаты составляли менее 15 мас. % от всех продуктов реакции, что свидетельствует о высокой селективности по сополимеру. Молекулярная масса и *D* про-

дуктов сополимеризации ПО/CS₂ зависели от температуры, относительных количеств сомономеров и загрузки катализатора и находились в пределах $(1.2-5.4) \times 10^3$ и 1.24–3.50 соответственно. Температура 100 °С, соотношение [CS₂] : [ПО] = 1.5–2.0 и загрузка катализатора 3.2×10^{-4} г/г сомономеров были оптимальными условиями такого процесса [116]. Схожая картина наблюдается и в DMC-катализируемой сополимеризации ЦГО/CS₂, хотя детально и количественно процесс не изучался [115].

Сополимеризация ЦГО и COS [115] приводит к сополимерам, представляющим класс полиэфирмонотиокарбонатов (схема 5В). M_n этих сополимеров составила $(6.5-25.0) \times 10^3$ при $D = 1.6-2.1$, производительность катализатора достигала 970 г полимера/г катализатора (частота оборотов 97 ч⁻¹) за 5 ч при конверсии ЦГО 95%. О/С-обменные реакции были существенно подавлены при проведении синтеза в ТГФ при 100–110 °С, в результате чего в структуре макромолекул содержалось до 90% монотиокарбонатных, 2% карбонатных и 8% эфирных звеньев. Полученные полимеры имеют высокие T_g , хорошую термостабильность и высокий показатель преломления (1.705), потенциально они могут быть использованы для создания оптических материалов.

Как и в случае реакции с CO_2 (см. выше), сополимеризация стиролоксида с COS [100] протекает с высокой региоселективностью: эпексид раскрывается по атому углерода, связанному с фенильной группой (схема 4B). DMC-катализатор существенно уступал по активности и характеристикам сополимера (M_n , D) бинарной каталитической системе селеновый комплекс Cr(III) /хлорид бис-(трифенилфосфин)иминия, но регионаправленность реакции в последнем случае была другой ($L1 : L2 = 11 : 89$).

*Многокомпонентные сополимеризации с участием
эпоксидов и CO_2*

С целью поиска новых материалов с уникальными свойствами изучаются многокомпонентные DMC-катализируемые ROCOP с применением различных сомономеров, помимо эпексидов и CO_2 . В ряде работ в качестве сомономеров применялись циклические ангидриды [103, 117–121], ϵ -капролактон [122] и DL-лактид [123]. Введение с помощью этих сомономеров в полимерную цепь полярных сложноэфирных звеньев приводит к увеличению вязкости и T_g полимеров, изменяет их молекулярно-массовые характеристики. В добавок к регулировке физико-химических свойств, звенья малеинового ангидрида [117, 119] и итаконового ангидрида [117, 118], содержащие двойные углерод-углеродные связи, потенциально дают возможность для УФ-

или редокс-инициируемого отверждения материалов. Помимо ПО [118, 120, 121, 123] в роли эпоксидного компонента использовали смесь ПО/аллилглицидиловый эфир [119, 124] или 1,2-эпоксидекан [117]. Благодаря использованию каталитической системы DMC/Sn(Oct)₂ (Sn(Oct)₂ = 2-этилгексаноат олова(II)), в реакции ЦГО, ε-капролактона и CO₂ образуется мультиблок-сополимер ПЭК/сложный полиэфир [122].

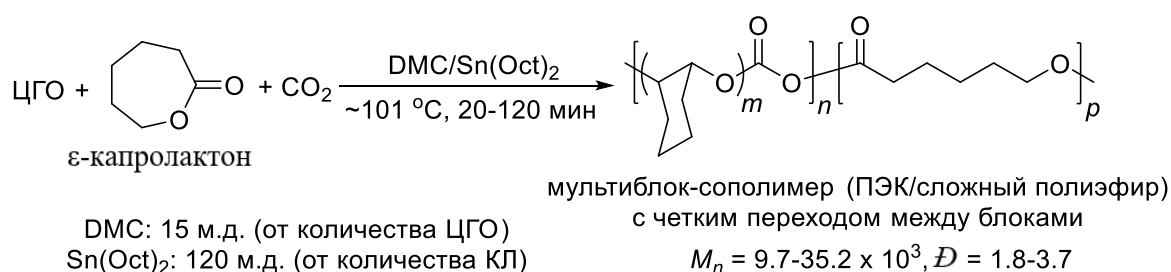


Схема 6

В этой системе в присутствии DMC-катализатора образовывался ПЭК, а в присутствии Sn(Oct)₂ –поликапролактон, тогда как в присутствии обоих катализаторов протекала терполимеризация, отличительной чертой которой является однореакторный одностадийный синтез мультиблок-сополимера с четким переходом одного блока в другой. При этом степень внедрения CO₂ составляла до 15% при соотношении [ЦГО] : [ε-капролактон] = 1 : 1.

Еще одним примером является терсополимеризация ПО, CO₂ и тримеллитового ангидрида с использования каталитической системы

на основе композитного материала глутарат цинка/RET/DMC (RET = $(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_3\text{Y}$ -Глицерин- ZnEt_2) [125]. Данная каталитическая система демонстрировала синергетический эффект, оказывая существенное влияние на скорость и селективность процесса, свойства терполимера. Наиболее оптимальной оказалась система глутарат цинка/RET/DMC (1 : 1 : 10), которая дает с производительностью до 66 г сополимера/г катализатора практически чередующийся терсополимер с $M_n = 30.7 \times 10^3$ и $D = 2.96$ и имеющий отличную термостабильность.

Механистические аспекты сополимеризации эпоксид/ CO_2

Как и для гомополимеризации ПО, механизм сополимеризации эпоксидов и CO_2 до конца не ясен, что оставляет простор для предположений [81, 109, 125–128]. До сих пор принято считать, что в данных материалах активными центрами являются отдельные атомы цинка, хотя, к примеру, для глутарата цинка и других карбоксилатов был установлен механизм, в котором активным центром служат два близко расположенных атома цинка, один из которых активирует эпоксид, а другой является источником нуклеофильного алкоксида [129]. Ключевым моментом для этих катализаторов представляется молекулярная структура: на основе расчетных данных было предсказано, что “идеальная” длина контактов $\text{Zn}-\text{Zn}$ для карбоксилатов лежит в пре-

делах 4.3–5.0 Å, что объясняет низкую активность сукцината цинка по сравнению с высшими гомологами (глутарат цинка и другие) [130]. Расчетная длина контактов Zn–Zn для модельной фазы $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Cl}$ составляет 4.4 Å [5] и соответствует этому требованию, позволяя предположить, что кооперативное действие двух атомов цинка реализуется и в DMC-катализаторах [126]. В любом случае, неясным остается вопрос с лигандным окружением атома(ов) цинка, и как оно сочетается с различным качественным и количественным составом материалов.

В случае, если инициатор отсутствует, активными центрами являются атомы цинка, связанные с OR ($R = \text{H}, t\text{-Bu}$), а в присутствии инициатора они образуются из “спящих” центров аналогично процессу гомополимеризации (и тогда $R =$ алкил от инициатора) [131]. Взаимодействие активных центров катализатора может происходить двумя путями: сначала с эпоксидом (схема 7А) или сначала с CO_2 (схема 7В). В первом случае образуется фрагмент $\text{Zn}-\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OR}$ и на каком-то шаге полимеризации произойдет внедрение CO_2 , давая карбонатный интермедиат **X**. Во втором случае образуется фрагмент $\text{Zn}-\text{OC}(\text{O})\text{R}$, который при взаимодействии с эпоксидом даст алкоксидный интермедиат **Y**. Далее в обоих случаях стадии повторяются, в результате чего образуется ПЭК, но с разными концевыми группами,

$\text{OCH(Me)CH}_2\text{OR}$ или OC(O)R . Общепринятым является также то, что Zn-OC(O)R не должен реагировать с CO_2 , поскольку это энергетически невыгодно [132]. Причина упомянутой выше регионеселективности ROCOP PO/CO_2 , по всей видимости, заключается в различной природе цинковых интермедиатов: эпоксид внедряется в алкоксид $\text{Zn-OCH(Me)CH}_2\text{OR}$, единственный тип интермедиата в ROP PO , регио-селективно, а в карбоксилат Zn-OC(O)R , который менее нуклеофилен – регионеселективно.

При этом для интермедиата типа Y возможна внутримолекулярная атака алкоксида Zn-O по карбонатному фрагменту (“back-biting”), при которой происходит регенерация активного центра и образуется циклический карбонат (в данном случае это пропиленкарбонат ЦПК; схема 7B). Для интермедиата типа X, в котором цинк связан с карбонатным фрагментом, подобная атака невозможна (RO^- – плохой нуклеофуг в условиях $\text{S}_\text{N}2$ -реакции). Однако, если в интермедиате Y произойдет внедрение еще одного карбонатного фрагмента, то для полученного карбонатного интермедиата Z также возможен “back-biting” (схема 7C). Теоретически атака типа “back-biting” может происходить на любой стадии полимеризации, но необходимым условием является чередование эфирного и карбонатного фрагментов. Несмотря на более высокую термодинамическую стабильность ЦПК по сравнению с ПК,

E_a для стадии “back-biting” выше, чем для стадий роста цепи, о чем свидетельствует увеличение выхода ЦПК при повышении температуры [126]. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае гомогенного катализа, например, для биядерного комплекса цинка: квантово-химические расчеты предсказывают, что “back-biting” имеет более высокую E_a , нежели стадии пропоксирования или внедрения CO_2 [133].

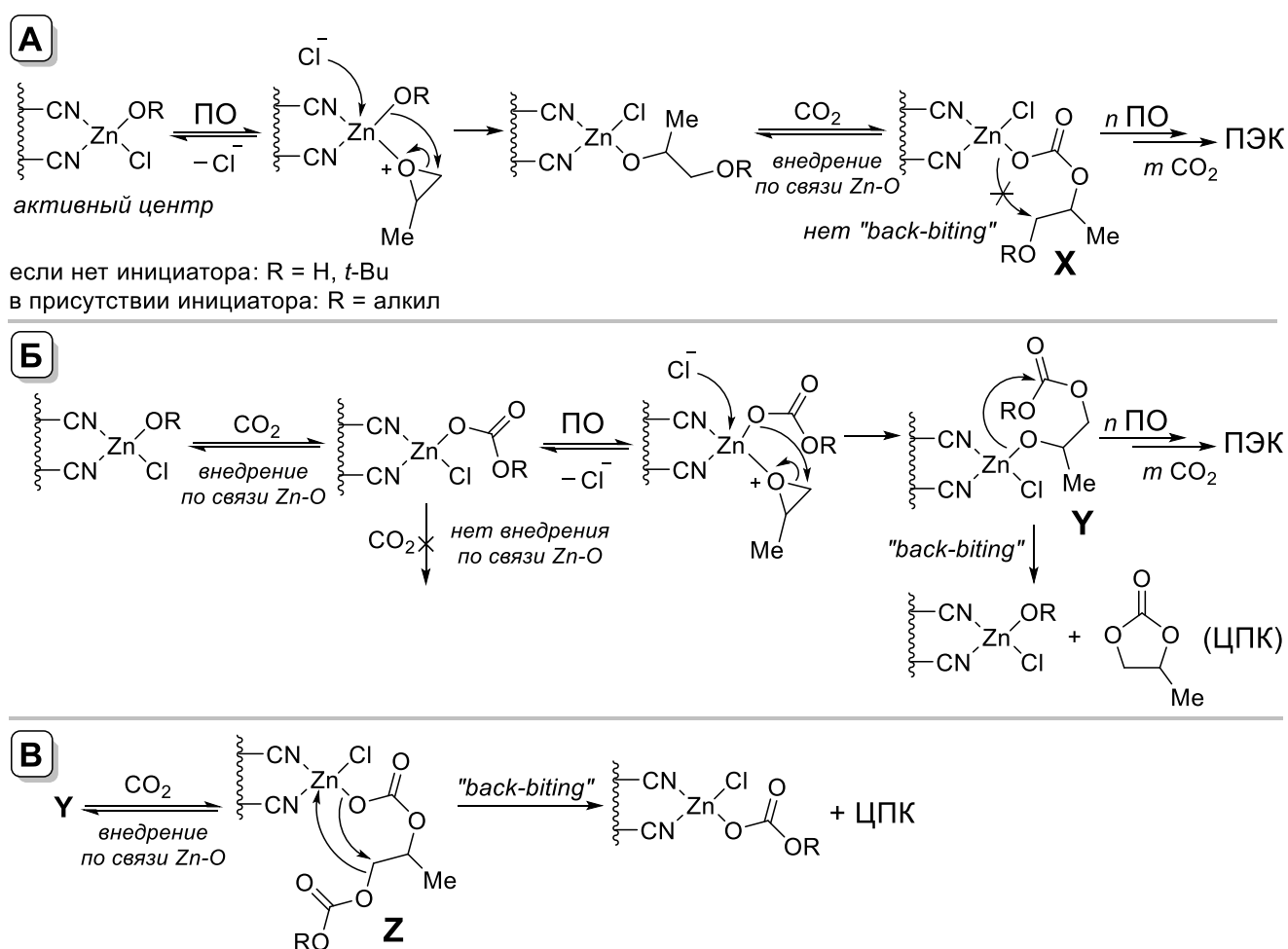


Схема 7

Х.-К.Сун с соавторами предприняли попытку изучения механизма сополимеризации ЦГО и CO_2 с помощью кинетических иссле-

дований и масс-спектрометрии реакционных смесей [84]. Основной вывод работы состоит в том, что инициаторами являются фрагменты Zn-OR ($\text{R} = \text{H}, t\text{-Bu}$), и на ранних стадиях процесса они склонны реагировать с молекулами эпоксида, образуя фрагменты гомополимера, а не с CO_2 , образуя статистический сополимер. Квантово-химический расчет средних энергий адсорбции ЦГО и CO_2 на грани (001) модельного ДМС-кристалла подтверждает вывод о том, что сополимеризация инициируется предпочтительно за счет координации эпоксида по активному центру (схема 7А) [134]. Феномен образования гомополимера эпоксида может быть объяснен с привлечением концепции активного центра из двух соседних атомов цинка и возникающей вследствие этого различной координацией предконцевого звена растущей цепи [135]. Известно, что эфирный фрагмент (рис. 1А) менее прочно связывается с цинком, чем карбонатная группа (рис. 1В), в результате чего следующей молекуле эпоксида легче координироваться и активироваться по атому цинка, связанному с эфирным фрагментом, и внедряться в цепь. Это приводит к появлению олигоэфирных блоков средней длины. Статистические расчеты по методу Монте-Карло на основе кинетических данных реакции ПО и CO_2 предсказывают, что такие олигоэфирные цепочки должны содержать преимущественно три–четыре звена ПО [135, 136].

Рис.1

По-видимому, механизм непосредственно стадии внедрения CO_2 аналогичен тому, что реализуется в случае цинксодержащего фермента карбоангидраза, катализирующего превращение CO_2 и H_2O до HCO_3^- [12]. Карбоангидраза может рассматриваться как аналог DMC-катализаторов: атом цинка связан с тремя атомами азота имидазольных циклов (в остатках гистидина) и молекулой воды. Под действием активных участков пептидной цепи происходит депротонирование Zn-OH_2^+ до Zn-OH и взаимодействие с CO_2 через четырехчленное переходное состояние с участием атомов связей Zn-O и C=O . Сходство карбоангидразы и DMC-катализаторов проявляется и в O/S-обменных реакциях, так как она превращает CS_2 в COS , а COS – в CO_2 [137]. Следует также отметить, что при этом чистый гидроксидгексацианокобальтат(III) цинка $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OH}$ обладает низкой активностью по сравнению с DMC-материалами, содержащими в качестве лиганда глим [138].

В отсутствие “стартера” сополимеризация может приводить к бимодальному ММР, за которое ответственна побочная реакция переэтерификации [133]. В присутствии следов влаги эпоксид гидролизуется до диола (в случае ПО это пропиленгликоль), который может переэтерифицировать полимерные цепи по карбонатным звеньям. В ре-

зультате образуются макромолекулы, содержащие на обоих концах ОН-группы и способные к одновременному росту с обоих концов:

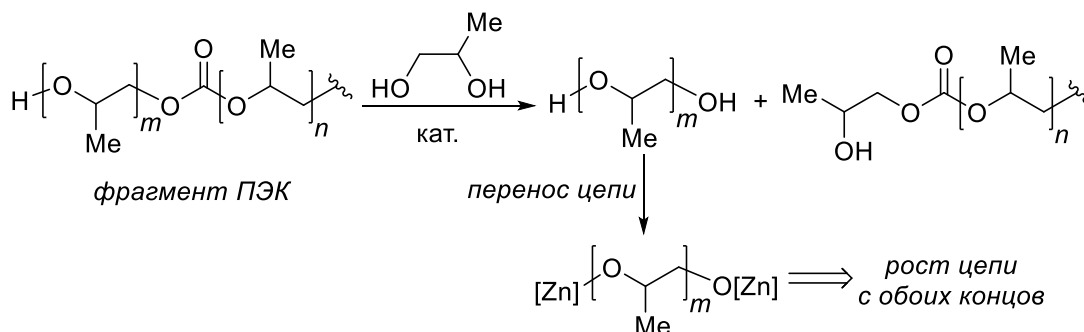


Схема 8

Несмотря на то, что DMC-материалы эффективно катализируют сополимеризацию эпоксидов и CO₂, добавки ионных жидкостей или четвертичных солей аммония могут менять селективность каталитической системы, делая циклоприсоединение основным процессом. В случае Zn-Co DMC-катализаторов использование бромиды цетилтриметиламмония дает практически количественный выход циклических карбонатов для ряда эпексидов [139], но в случае ЦГО выход составляет всего 46% [140]. Использование в качестве добавки Bu₄NCl также сопровождается образованием циклических карбонатов с выходом более 95%, а для ЦГО он достигает 75% [141]. Zn-Fe(III) катализаторы с ТБ и полиэфирами (полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля, ПТМЭГ) в качестве солигандов, полученные механохимическим синтезом, демонстрируют очень высокую селективность в циклоприсое-

единении ПО и CO_2 – выход ЦПК составляет до 98%, даже в отсутствие ионных жидкостей или четвертичных солей аммония [62, 142].

Одним из приложений ДМС-катализируемого циклоприсоединения эпексид/ CO_2 служит синтез новых полимерных материалов [143–145].

Роль ионных жидкостей и четвертичных солей аммония до конца не ясна, но авторами [139, 140] предложен вероятный механизм их действия.

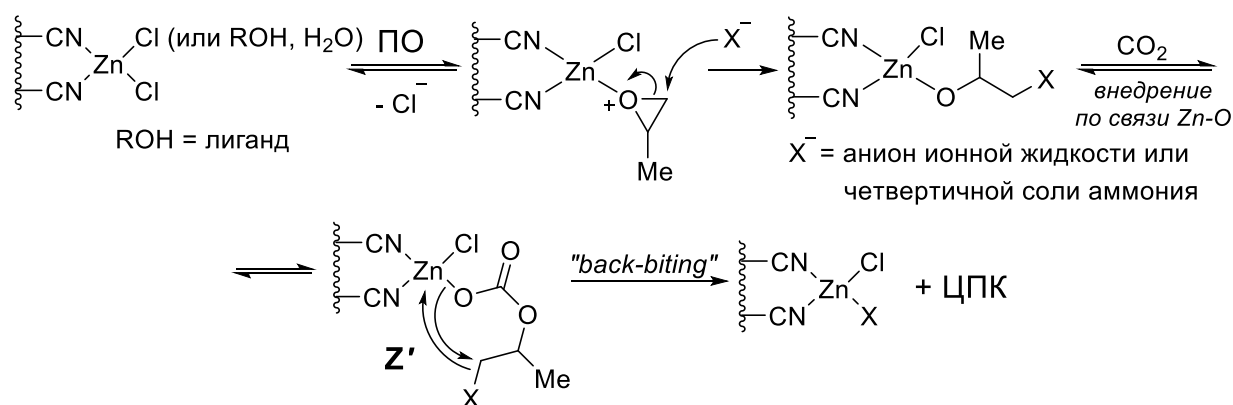


Схема 9

Анион соли (обычно галогенид) может нуклеофильно атаковать координированный эпексид, инициируя реакцию. При последующем внедрении CO_2 может образоваться карбонатный интермедиат Z' , который, претерпевая "back-biting" (галогенид-анион – хороший нуклеофуг), приводит к образованию циклического карбоната. Таким образом, роль ионной жидкости или четвертичной соли аммония осно-

вана на способности галогенидов выступать как нуклеофилом, так и уходящей группой. По-видимому, важным отличием процесса циклоприсоединения от ROP эпоксидов и ROCOP эпоксид/ CO_2 является отсутствие фрагментации частиц катализатора, что подтверждается возможностью его регенерации без снижения эффективности в течение как минимум пяти циклов [139]. Нельзя исключать также, что ионные жидкости или четвертичные соли аммония каким-то образом способствуют диффузии CO_2 в реакционную массу, повышая вероятность его внедрения и образования интермедиата Z' .

ПРОЧИЕ DMC-КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

Кроме рассмотренных выше процессов сополимеризации эпоксидов с CO_2 и родственных реакций, изучаются ROP функционализированных эпоксидных мономеров, таких как эпихлоргидрин [146, 147] и глицидол [148, 149], и ROCOP ПО с другими эпоксидами или иными сомономерами. Привлекательной является сополимеризация этиленоксида и ПО – двух наиболее крупнотоннажных эпоксидов. Полиэфирполиолы, полученные из этих сомономеров, обладают не только нужными поверхностно-активными свойствами, но и реакционной способностью в последующем синтезе ПУ, поскольку часть макромо-

лекул содержит концевые первичные ОН-группы [150, 151]. Модификации свойств ППО можно добиться путем сополимеризации ПО с ЦГО [152], глицидолом [153] и метилглицидиловым эфиром [154]. Несмотря на более высокую активность ПО в DMC-катализируемой полимеризации по сравнению с другими эпоксидами, ROCOP PO/глицидол позволяет получать сверхразветвленные простые полиэферы с высокой степенью ветвления – 72%, что свидетельствует о существенной конверсии глицидола [153], а сополимеризация ПО/метилглицидиловый эфир приводит к почти идеально чередующимся сополимерам [154]. Внедрение звеньев метилглицидилового эфира в гидрофобную цепь ППО увеличивает гидрофильность макромолекул, и полиолы на основе таких сополимеров могут рассматриваться как альтернатива полиолам на основе сополимеров ПО/этиленоксид в синтезе мягких ПУ-пен. DMC-катализируемая полимеризация эпихлоргидрина дает региорегулярный полимер, содержащий свыше 99% звеньев, соединенных по типу “голова к хвосту” [147].

Очень перспективной является сополимеризация эпоксидов с циклическими ангидридами, приводящая к образованию сложных полиэфиров (схема 10А). Такие сополимеры демонстрируют феномен кластеролуминесценции (“clusteroluminescence”) и называются кла-

стеролюминогенами (“clusteroluminogens”) [155, 156]. На данный момент традиционные органические люминофоры представляют собой соединения или полимеры с длинными π -сопряженными ароматическими структурами и точно настраиваемыми люминесцентными свойствами. Однако такие материалы зачастую имеют плохую растворимость и высокую токсичность, а их промышленное производство сильно ограничено из-за высокой цены прекурсоров и сложного многостадийного синтеза [155]. В отличие от ароматических сопряженных полимеров рассматриваемые полиэфиры не имеют цепи сопряжения и характеризуются биосовместимостью, перерабатываемостью и биоразлагаемостью. На люминесцентные свойства таких полиэфиров влияет в первую очередь баланс гибкости и жесткости макромолекул, который зависит от природы заместителей в эпоксидах и строения ангидрида. Основным эпоксидным мономером в изученных реакциях выступает ПО, а в качестве ангидридов применялись малеиновый ангидрид [103, 155, 157–160], янтарный ангидрид и его производные [156, 158, 159], фталевый ангидрид [155, 158, 159] и другие [155]. Кроме того, этой сополимеризации изучались такие эпоксиды, как изобутиленоксид [161], стиролоксид и этиленоксид [156].

В присутствии кислотных катализаторов ИБО легко изомеризуется в изомасляный альдегид и может вступать в конденсацию с еще

одной молекулой изобутиленоксида, давая циклический ацеталь – изобутиленизобутираль, поэтому ROCOP изобутиленоксид/ангидрид сопряжена с низкими выходами целевых сополимеров в присутствии металлокомплексных катионных катализаторов и органокатализаторов [161]. Необычно, что в условиях DMC-катализируемой сополимеризации изобутиленоксид/ангидрид продукты представляют собой практически чередующиеся сополимеры (более, чем на 99%) с регио-регулярной структурой ($> 90\%$ звеньев, соединенных по типу “голова к хвосту”) и M_n до 42.3×10^3 . Для сополимеров на основе ПО и стирол-оксида региоселективность подобного процесса не изучалась. В отличие от сополимеров ПО/CO₂, сополимеры ПО с метил- или фенил-антарным ангидридом характеризовались низкими содержанием простых полиэфирных фрагментов: содержание сложного полиэфира составляло 90–91%, что позволяет говорить о практически чередующихся сополимерах [156]. ROCOP этиленоксид/метилянтарный ангидрид закономерно приводит к полностью чередующемуся сополимеру [156], так как известно, что DMC-катализируемая гомополимеризация этиленоксида не протекает [3].

Кроме того, реализована количественная *цис/транс*-изомеризация поли(алкиленмалеинатов), сополимеров на основе малеинового ангидрида, в поли(алкиленфумараты), которая сопровождается

ется качественным изменением свойств полимеров [161, 162] (схема 10В). В случае поли(пропиленмалеината) – сополимер ПО/малеиновый ангидрид – такая изомеризация превращает его в би-образуемый поли(пропиленфумарат) [162], а в случае сополимера изобутиленоксид/малеиновый ангидрид существенно улучшаются физико-химические свойства вследствие повышения температуры плавления с 72 до 153 °С [161].

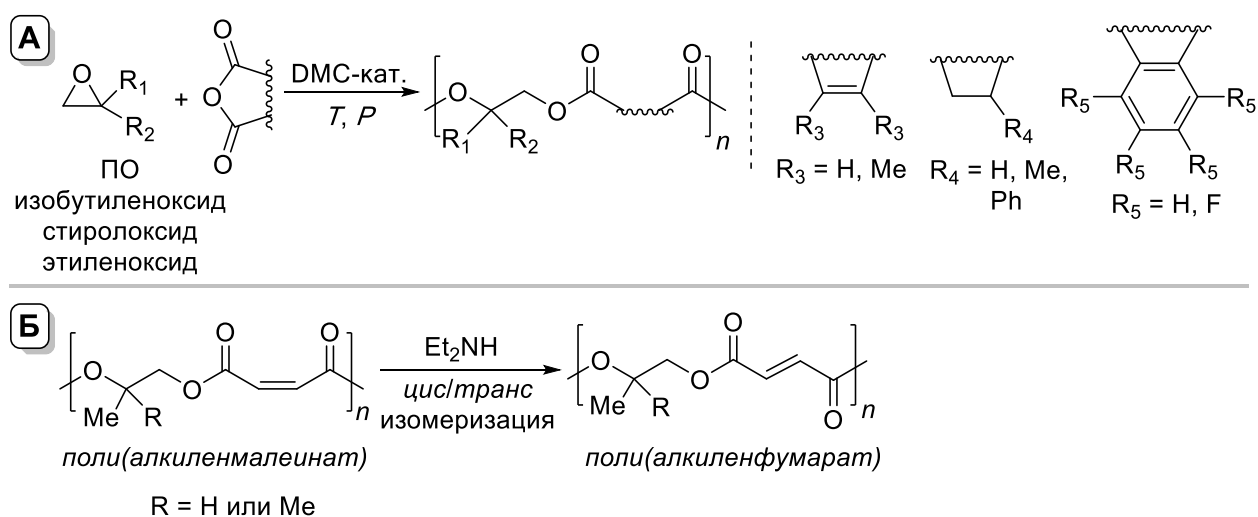


Схема 10

Стоит упомянуть необычную сополимеризацию ПО и гексаметилциклотрисилоксана (**D3**) [163], приводящую к образованию статистических сополимеров с высоким композиционным градиентом: в начале преобладают эфирные, а в конце – силоксановые звенья.

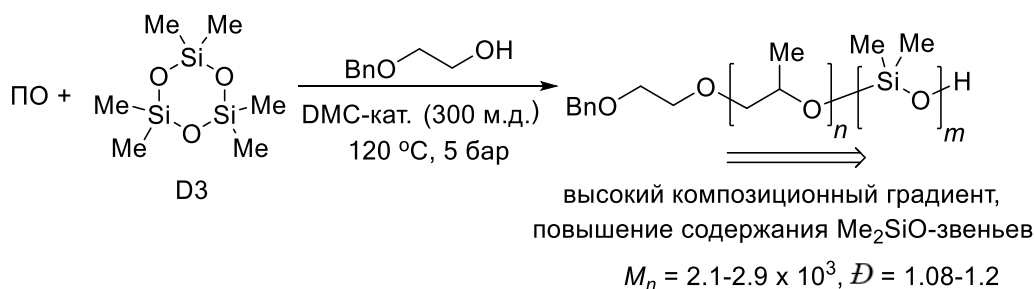


Схема 11

Введение силоксановых фрагментов повышает гидрофобность и придает большую гибкость полимерным цепям: при содержании Me₂SiO-звеньев 46 мол. % краевой угол смачивания на стекле увеличивается на 14° и T_g понижается с –67 до –95 °C по сравнению с чистым ППО.

Интерес к DMC-катализаторам проявляется применительно к полимеризации ε-капролактона. Z.-H. Liu с коллегами сообщали [164], что для эффективной DMC-катализируемой ROP ε-капролактона требуются добавки ~1% ПО. Однако, по-видимому, это всего лишь означает, что в данном процессе необходим OH-содержащий инициатор. Успешная полимеризация ε-капролактона в присутствии “стартера” была проведена группой под руководством I. Kim [73, 165], которая использовала как традиционные ТБ-содержащие катализаторы, так и содержащие ацетоуксусный эфир или алкилнитрилы в качестве лигандов. Полученные поликапролактоны характеризовались молеку-

лярными массами 950–10100 и $\bar{M}_n$ 1.10–1.87, а применение различных инициаторов – полипропиленгликоль, этиленгликоля, пропиленгликоля, глицерина и сорбита, позволило получить соответствующие полиолы с разным количеством концевых ОН-групп, регулирующих свойства полимеров [165]. В качестве приложения на основе данных полиолов был выполнен синтез ПУ-эластомеров. Кроме этого, проведена сополимеризация ϵ -капролактона и глицидола, дающая сверхразветвленные полиолы. Катализаторы с алкилнитрилами как лигандами показали существенно более высокую активность в сравнении с ТБ-содержащим катализатором. Наибольшую активность демонстрировали катализаторы на основе изобутиронитрила (частота оборотов 83 ч^{-1}); они давали поликапролактоны, имеющие молекулярные массы 1000–9800 и $\bar{M}_n$ 1.1–1.5 [73].

ПЕРСПЕКТИВЫ И НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Несомненно, ДМС-катализаторы представляют собой уникальный инструмент для создания новых высокомолекулярных соединений на основе циклических мономеров. Это подтверждается большим объемом синтезированных (со)полимеров, однако в большинстве работ представлены лишь их термические свойства. Можно ожидать, что в ближайшее время последует активная работа по исследованию

физико-химических характеристик (механических свойств, структурно-фазовых превращений и деградиационного поведения) таких полимеров, а понимание фундаментальной взаимосвязи структурно-свойства применительно к уже полученным (со)полимерам придаст новый импульс дальнейшему направленному синтезу в этой области.

В отличие от синтеза ППО, в котором превосходство цинк-кобальтовых ДМС-катализаторов неоспоримо, в других процессах (со)полимеризации с участием циклических мономеров потенциал имеют и нетрадиционные ДМС-катализаторы. Некоторые из них опережают Zn-Co материалы по определенным свойствам, но уступают по ряду других. Вероятно, разные по природе процессы полимеризации требуют подбора оптимальных для них ДМС-катализаторов, поэтому дальнейший синтез новых нетрадиционных ДМС-материалов продолжится. Кроме того, каталитические системы на основе смесей Zn-Co и нетрадиционных ДМС-катализаторов теоретически могли бы сочетать в себе положительные качества отдельных компонентов и демонстрировать синергетический эффект, но таких работ пока мало.

Перспективу имеет синтез мультиблок-сополимеров различной архитектуры. В этом отношении интересны многокомпонентные каталитические системы на основе ДМС-катализаторов, которые позволили бы однореакторно синтезировать новые сополимеры. Представля-

ется также, что круг изучаемых сомономеров в DMC-катализируемых сополимеризациях будет расширен, например, за счет лактидов и циклосилоксанов. Именно эти сомомеры должны быть в фокусе новых исследовательских работ.

Интригующим направлением является DMC-катализируемая ROCOP эпоксид/циклический ангидрид, продукты которой, несопряженные сложные полиэфиры, демонстрируют кластеролюминесценцию. Исследования в данной области только начались, и ключевым вопросом представляется влияние природы DMC-катализатора и сомономеров на строение, микроструктуру и, в конечном счете, на люминесцентные свойства этих полиэфиров.

Неизбежно последуют работы, связанные с масштабированием и изучением технологических аспектов DMC-катализируемых процессов, в первую очередь получения ПЭК и многокомпонентных ROCOP с участием эпоксидов и CO₂. Данные процессы требуют интенсификации и оптимизации в отношении производительности и селективности, а также конверсии CO₂. Решение этих вопросов, вероятно, потребует дальнейшего изучения композитных катализаторов на основе DMC-материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из изложенного выше, уникальные свойства DMC-катализаторов проявляются не только в гомополимеризации ПО, но и в реакциях (со)полимеризации с участием эпоксидов и других циклических мономеров. На данный момент фокус исследований лежит на DMC-катализируемой сополимеризации эпоксидов с CO₂ или циклическими ангидридами, а также многокомпонентных реакциях. Изучение подобных процессов неизбежно затрагивает проблемы хемо- и региоселективности реакций. Благодаря добавкам ионных жидкостей или других гомо- или гетерогенных катализаторов, в ROCOP эпоксидов и CO₂ DMC-катализаторы можно “настраивать” для селективного получения ПЭК, ПК или циклических карбонатов. Несмотря на появление все новых и новых знаний, механизм каталитического действия DMC-материалов остается до конца не ясен. По-видимому, определяющую роль играют фрагменты L₃Zn–ОН, наличие которых роднит между собой DMC-материалы, созданные Человеком, и карбоангидразу – высокоэффективный катализатор, созданный Природой. Большие надежды в разрешении этих вопросов возлагаются на квантово-химическое моделирование. Нам представляется, что перспективными являются многокомпонентные каталитические системы на основе DMC-катализаторов, которые бы сочетали положительные качества

отдельных компонентов и позволили получать полимерные материалы будущего.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-30010).

Подпись к рисунку

Рис. 1. Предполагаемая схема координации растущей полимерной цепи в случае предконцевого (А) алкоксидного или (В) карбонатного звена, объясняющая различие в скоростях внедрения последующей молекулы ПО ([135], copyright © 2020 American Chemical Society).
Цветной рисунок можно посмотреть в электронной версии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ionescu M.* Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shropshire: Rapra Technology, 2005.
2. *Brocas A.-L., Mantzaridis C., Tunc D., Carlotti S.* // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. № 6. P. 845.
3. *Herzberger J., Niederer K., Pohlitz H., Seiwert J., Worm M., Wurm F.R., Frey H.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2170.
4. *Valvekens P., De Vos D.* // New Materials for Catalytic Applications / Ed. by V.I. Parvulescu, E. Kemnitz. Amsterdam: Elsevier, 2016. Ch. 1.
5. *Almora-Barrios N., Pogodin S., Bellarosa L., García-Melchor M., Revilla-López G., García-Ratés M., Vázquez-García A.B., Hernández-Ariznavarreta P., López N.* // ChemCatChem. 2015. V. 7. № 6. P. 928.
6. *Wojdel J.C., Bromley S.T., Illas F., Jansen J.C.* // J. Mol. Model. 2007. V. 13. № 6. P. 751.
7. *Kim I., Ahn J.-T., Ha C.S., Yang C.S., Park I.* // Polymer. 2003. V. 44. № 11. P. 3417.
8. *Simonov A., De Baerdemaeker T., Boström H.L.B., Ríos Gómez M.L., Gray H.J., Chernyshov D., Bosak A., Bürgi H.-B., Goodwin A.L.* // Nature. 2020. V. 578. № 7794. P. 256.
9. *Tran C.H., Pham L.T.T., Lee Y., Jang H.B., Kim S., Kim I.* // J. Catal. 2019. V. 372. P. 86.

10. *Hayes J.E., Langsdorf L.J., Isaacs B.H., Armellini F.J.* Pat. 5844070 USA. 1998.
11. *Chruściel A., Hreczuch W., Czaja K., Sacher-Majewska B.* // *Thermochim. Acta.* 2016. V. 630. P. 78.
12. *Schenk S., Notni J., Köhn U., Wermann K., Anders E.* // *Dalton Trans.* 2006. № 35. P. 4191.
13. *Cao H., Wang X.* // *SusMat.* 2021. V. 1. № 1. P. 88.
14. *Peeters A., Valvekens P., Ameloot R., Sankar G., Kirschhock C.E.A., De Vos D.E.* // *ACS Catal.* 2013. V. 3. № 4. P. 597.
15. *Peeters A., Valvekens P., Vermoortele F., Ameloot R., Kirschhock C., De Vos D.* // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 14. P. 4114.
16. *Kumar P., Matoh L., Srivastava V.C., Štanger U.L.* // *Renew. Energy.* 2020. V. 148. №. P. 946.
17. *Kumar P., Srivastava V.C., Jha M.K.* // *J. Clean Energy Technol.* 2017. V. 5. № 1. P. 23.
18. *Sreeprasanth P.S., Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P.* // *Appl. Catal. A.* 2006. V. 314. № 2. P. 148.
19. *Srinivas D., Satyarthi J.K.* // *Catal. Surv. from Asia.* 2011. V. 15. № 3. P. 145.
20. *Yan F., Yuan Z., Lu P., Luo W., Yang L., Deng L.* // *Renew. Energy.* 2011. V. 36. № 7. P. 2026.

21. Yan F., Yuan Z.-h., Lü P.-m., Luo W., Yang L.-m., Deng L. // J. Fuel Chem. Technol. 2010. V. 38. № 3. P. 281.
22. Raut R.K., Shaikh M., Darbha S. // J. Chem. Sci. 2014. V. 126. № 4. P. 997.
23. Song Z., Subramaniam B., Chaudhari R.V. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 6. P. 5698.
24. Song Z., Subramaniam B., Chaudhari R.V. // React. Chem. Eng. 2020. V. 5. № 1. P. 101.
25. Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P. // J. Catal. 2006. V. 241. № 1. P. 34.
26. Sebastian J., Darbha S. // J. Chem. Sci. 2014. V. 126. № 2. P. 499.
27. Sebastian J., Srinivas D. // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 37. P. 10449.
28. Sebastian J., Srinivas D. // Appl. Catal. A. 2013. V. 464–465. P. 51.
29. Li X., Deng Q., Yu L., Gao R., Tong Z., Lu C., Wang J., Zeng Z., Zou J.-J., Deng S. // Green Chem. 2020. V. 22. № 8. P. 2549.
30. Li X., Deng Q., Zhou S., Zou J., Wang J., Wang R., Zeng Z., Deng S. // J. Catal. 2019. V. 378. P. 201.
31. Marquez C., Cirujano F.G., Van Goethem C., Vankelecom I., De Vos D., De Baerdemaeker T. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. № 8. P. 2061.

32. *Patil M.V., Sharma S.K., Jasra R.V.* // Indian J. Chem. A. 2013. V. 52. P. 1564.
33. *Patil M.V., Yadav M.K., Jasra R.V.* // J. Mol. Catal. A. 2007. V. 273. № 1. P. 39.
34. *Ravindran A., Srivastava R.* // Chinese J. Catal. 2011. V. 32. № 9. P. 1597.
35. *Jadhav A.R., Bandal H.A., Kim H.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 295. P. 376.
36. *Marquez C., Corbet M., Smolders S., Marion P., De Vos D.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 86. P. 12984.
37. *Saikia L., Satyarthi J.K., Gonnade R., Srinivas D., Ratnasamy P.* // Catal. Lett. 2008. V. 123. № 1. P. 24.
38. *Wang H., Jin T., Tricard S., Peng X., Liang K., Zheng P., Fang J., Zhao J.* // Langmuir. 2022. V. 38. № 28. P. 8696.
39. *Cao H., Liu S., Wang X.* // Green Chem. Eng. 2022. V. 3. № 2. P. 111.
40. *Grefe L., Mejía E.* // Tetrahedron. 2021. V. 98. P. 132433.
41. *Liang J., Ye S., Wang S., Xiao M., Meng Y.* // Polym. J. 2021. V. 53. № 1. P. 3.
42. *Mbabazi R., Wendt O.F., Allan Nyanzi S., Naziriwo B., Tebandeke E.* // Results Chem. 2022. V. 4. P. 100542.

43. *Sebastian J., Srinivas D.* Double-Metal Cyanide Catalyst Design in CO₂/Epoxide Copolymerization. Weinheim: Wiley, 2017.
44. *Miyazaki K., Takenaka N., Fujie T., Watanabe E., Yamada Y., Yamada A., Nagaoka M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 17. P. 15623.
45. *Zhao S., Huang Y., Wang Y., Zhu D., Zhang L., Wang H.* // ACS Appl. Energy Mater. 2021. V. 4. № 1. P. 737.
46. *Hernández E., Santiago R., Moya C., Navarro P., Palomar J.* // Fuel Proc. Technol. 2021. V. 212. P. 106639.
47. *Navarro P., Hernández E., Rodríguez-Llorente D., Maldonado-López I., Santiago R., Moya C., Belinchón A., Larriba M., Palomar J.* // Fuel. 2022. V. 321. P. 124005.
48. *Fu S., Qin Y., Qiao L., Wang X., Wang F.* // Polymer. 2018. V. 153. P. 167.
49. *Gao Y., Qin Y., Zhao X., Wang F., Wang X.* // J. Polym. Res. 2012. V. 19. № 5. P. 9878.
50. *Langanke J., Hofmann J., Gürtler C., Wolf A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2015. V. 53. № 18. P. 2071.
51. *Ma K., Bai Q., Zhang L., Liu B.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 54. P. 48405.

52. Zhang X., Dong J., Su Y., Lee E.G., Duan Z., Kim I., Liu B. // Polym. Chem. 2023. V. 14. № 11. P. 1263.
53. Huang Y.-J., Qi G.-R., Wang Y.-H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 8. P. 1142.
54. Gao Y., Gu L., Qin Y., Wang X., Wang F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. № 24. P. 5177.
55. Liu S., Qin Y., Qiao L., Miao Y., Wang X., Wang F. // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 1. P. 146.
56. Li X.-J., Wen Y.-F., Wang Y., Peng H.-Y., Zhou X.-P., Xie X.-L. // Chin. J. Polym. Sci. 2022. V. 40. № 1. P. 47.
57. Liu S., Miao Y., Qiao L., Qin Y., Wang X., Chen X., Wang F. // Polym. Chem. 2015. V. 6. № 43. P. 7580.
58. Liu S., Qin Y., Chen X., Wang X., Wang F. // Polym. Chem. 2014. V. 5. № 21. P. 6171.
59. Pinilla-de Dios M., Andrés-Iglesias C., Fernández A., Salmi T., Galdámez J.R., García-Serna J. // Eur. Polym. J. 2017. V. 88. P. 280.
60. Jang J.H., Ha J.H., Kim I., Baik J.H., Hong S.C. // ACS Omega. 2019. V. 4. № 5. P. 7944.
61. Kim I., Yi M.J., Lee K.J., Park D.-W., Kim B.U., Ha C.-S. // Catal. Today. 2006. V. 111. № 3. P. 292.
62. Guo Z., Lin Q. // J. Mol. Catal. A. 2014. V. 390. №. P. 63.

63. *Chen S., Xiao Z., Ma M. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 6. P. 3871.*
64. *Dai C., Zhu Q., Pang H., Zhu L., Lin Q. // Mater. Lett. 2016. V. 180. P. 89.*
65. *Zhang X.-H., Wei R.-J., Sun X.-K., Zhang J.-F., Du B.-Y., Fan Z.-Q., Qi G.-R. // Polymer. 2011. V. 52. № 24. P. 5494.*
66. *Li Z., Qin Y., Zhao X., Wang F., Zhang S., Wang X. // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. № 11. P. 2152.*
67. *Zhou T., Zou Z., Gan J., Chen L., Zhang M. // J. Polym. Res. 2011. V. 18. № 6. P. 2071.*
68. *Langanke J., Wolf A., Hofmann J., Böhm K., Subhani M.A., Müller T.E., Leitner W., Gürtler C. // Green Chem. 2014. V. 16. № 4. P. 1865.*
69. *Langanke J., Wolf A. // Org. Process Res. Dev. 2015. V. 19. № 7. P. 735.*
70. *Wang J., Zhang H., Miao Y., Qiao L., Wang X., Wang F. // Green Chem. 2016. V. 18. № 2. P. 524.*
71. *Chen X., Kumbhalkar M., Fisk J., Murdoch B. // Raman Technol.Today's Spectroscop. 2023. V. 38. № S6. P. 5.*
72. *Zhang W., Lu L., Cheng Y., Xu N., Pan L., Lin Q., Wang Y. // Green Chem. 2011. V. 13. № 10. P. 2701.*

73. *Tran C.H., Lee S.J., Moon B.-r., Lee E.-g., Choi H.-k., Kim I.* // *Catal. Today*. 2023. V. 418. P. 114125.
74. *Subhani M.A., Gürtler C., Leitner W., Müller T.E.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 2016. № 13–14. P. 1944.
75. *Zou C., Zhang H., Qiao L., Wang X., Wang F.* // *Green Chem.* 2020. V. 22. № 22. P. 7823.
76. *Yi M.J., Byun S.-H., Ha C.-S., Park D.-W., Kim I.* // *Solid State Ion.* 2004. V. 172. № 1. P. 139.
77. *Sebastian J., Srinivas D.* // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 482. №. P. 300.
78. *Dharman M.M., Ahn J.-Y., Lee M.-K., Shim H.-L., Kim K.-H., Kim I., Park D.-W.* // *Green Chem.* 2008. V. 10. № 6. P. 678.
79. *Lee I.K., Ha J.Y., Cao C., Park D.-W., Ha C.-S., Kim I.* // *Catal. Today*. 2009. V. 148. № 3. P. 389.
80. *Wu L.-C., Yu A.-F., Zhang M., Liu B.-H., Chen L.-B.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92. № 2. P. 1302.
81. *Sun X.-K., Zhang X.-H., Liu F., Chen S., Du B.-Y., Wang Q., Fan Z.-Q., Qi G.-R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. № 9. P. 3128.
82. *Kim I., Yi M.J., Byun S.H., Park D.W., Kim B.U., Ha C.S.* // *Macromol. Symp.* 2005. V. 224. № 1. P. 181.
83. *Oh H.J., Ko Y.S.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. № 6. P. 1939.

84. Sun X.-K., Zhang X.-H., Wei R.-J., Du B.-Y., Wang Q., Fan Z.-Q., Qi G.-R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. № 14. P. 2924.
85. Mo W., Zhuo C., Liu S., Wang X., Wang F. // Polym. Chem. 2023. V. 14. № 2. P. 152.
86. Sebastian J., Darbha S. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 24. P. 18196.
87. Dienes Y., Leitner W., Müller M.G.J., Offermans W.K., Reier T., Reinholdt A., Weirich T.E., Müller T.E. // Green Chem. 2012. V. 14. № 4. P. 1168.
88. Wei R.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Sun X.-K., Fan Z.-Q., Qi G.-R. // Macromolecules. 2013. V. 46. № 9. P. 3693.
89. Zhang X.-H., Wei R.-J., Zhang Y.Y., Du B.-Y., Fan Z.-Q. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 3. P. 536.
90. Zhang Y.-Y., Wei R.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2015. V. 53. № 6. P. 737.
91. Gu L., Gao Y., Qin Y., Chen X., Wang X., Wang F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. № 2. P. 282.
92. Tominaga Y., Nakano K., Morioka T. // Electrochim. Acta. 2019. V. 312. P. 342.
93. Wei R.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q., Qi G.-R. // Polymer. 2013. V. 54. № 23. P. 6357.

94. Wei R.-J., Zhang X.-H., Zhang Y.-Y., Du B.-Y., Fan Z.-Q., Qi G.-R. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 7. P. 3188.
95. Dharman M.M., Ahn J.-Y., Lee M.-K., Shim H.-L., Kim K.-H., Kim I., Park D.-W. // Res. Chem. Intermed. 2008. V. 34. № 8. P. 835.
96. Yi M.J., Byun S.H., Park D.W., Kim B.U., Ha C.S., Kim I. // Appl. Chem. 2004. V. 8. № 2. P. 568.
97. Shaarani F.W., Bou J.J. // Sci. Total Environ. 2017. V. 598. P. 931.
98. Shaarani F.W., Bou J.J., Hakim R.N. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 548. № 1. P. 012019.
99. Chen S., Chen L. // Colloid. Polym. Sci. 2003. V. 281. № 3. P. 288.
100. Luo M., Zhang X.-H., Darensbourg D.J. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 17. P. 6057.
101. Varghese J.K., Park D.S., Jeon J.Y., Lee B.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. № 22. P. 4811.
102. Seo Y.H., Hyun Y.B., Lee H.J., Baek J.W., Lee H.C., Lee J.H., Lee J., Lee B.Y. // J. CO₂ Util. 2021. V. 53. №. P. 101755.
103. Qiang L., Zhifang G., Lisha P., Xue X. // Catal. Commun. 2015. V. 64. P. 114.
104. Lu L.B., Zhang W.Y., Lin Q., Pan L.S., Pang S.J., Xu N. // Adv. Mat. Res. 2013. V. 646. P. 3.

105. *Penche G., González-Marcos M.P., González-Velasco J.R., Vos C.W., Kozak C.M.* // *Catal. Sci. Technol.* 2023. V. 13. № 18. P. 5214.
106. *Alferov K., Wang S., Li T., Xiao M., Guan S., Meng Y.* // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 8. P. 632.
107. *Guo Z., Lin Q., Zhu L., Wang X., Niu Y., Yu C., Fang T.* // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2014. V. 6. № 4. P. 353.
108. *Zhang X.H., Chen S., Wu X.M., Sun X.K., Liu F., Qi G.R.* // *Chin. Chem. Lett.* 2007. V. 18. № 7. P. 887.
109. *Meng Q., Cheng R., Li J., Wang T., Liu B.* // *J. CO₂ Util.* 2016. V. 16. P. 86.
110. *An N., Li Q., Yin N., Kang M., Wang J.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2019. V. 33. № 8. P. e4999.
111. *Dong Y., Wang X., Zhao X., Wang F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2012. V. 50. № 2. P. 362.
112. *Varghese J.K., Cyriac A., Lee B.Y.* // *Polyhedron*. 2012. V. 32. № 1. P. 90.
113. *Meng Q.-Y., Pepper K., Cheng R.-H., Howdle S.M., Liu B.-P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2016. V. 54. № 17. P. 2785.
114. *Zhang X.-H., Theato P.* *Sulfur-containing Polymers: from Synthesis to Functional Materials*. Weinheim: Wiley, 2021.

115. Luo M., Zhang X.-H., Du B.-Y., Wang Q., Fan Z.-Q. // *Polymer*. 2014. V. 55. № 16. P. 3688.
116. Zhang X.-H., Liu F., Sun X.-K., Chen S., Du B.-Y., Qi G.-R., Wan K.M. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 5. P. 1587.
117. Jin L., Zeng H., Ullah A. // *Polym. Chem*. 2017. V. 8. № 41. P. 6431.
118. Luo L., Wang W.-Z., Wang L., Li L.-L., Zhang Y.-L., Zhao S.-D. // *e-Polymers*. 2021. V. 21. № 1. P. 854.
119. Subhani M.A., Köhler B., Gürtler C., Leitner W., Müller T.E. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2016. V. 55. № 18. P. 5591.
120. Zhu L., Wang X., Wu L., Luo Y., Zhu Y., Lin Q., Shi Z. // *Mater. Lett*. 2014. V. 128. P. 396.
121. Zhu Q., Wang Q., Zhan G., Zhang Z., Lin Q., Jiu M., Zhu L. // *Nanosci. Nanotechnol. Lett*. 2019. V. 11. № 4. P. 541.
122. Li Y., Hong J., Wei R., Zhang Y., Tong Z., Zhang X., Du B., Xu J., Fan Z. // *Chem. Sci*. 2015. V. 6. № 2. P. 1530.
123. Liu N., Gu C., Chen M., Zhang J., Yang W., Zhan A., Zhang K., Lin Q., Zhu L. // *Chemistry Select*. 2020. V. 5. № 8. P. 2388.
124. Subhani M.A., Köhler B., Gürtler C., Leitner W., Müller T.E. // *Polym. Chem*. 2016. V. 7. № 24. P. 4121.
125. Liu N., Gu C., Wang Q., Zhu L., Yan H., Lin Q. // *RSC Adv*. 2021. V. 11. № 15. P. 8782.

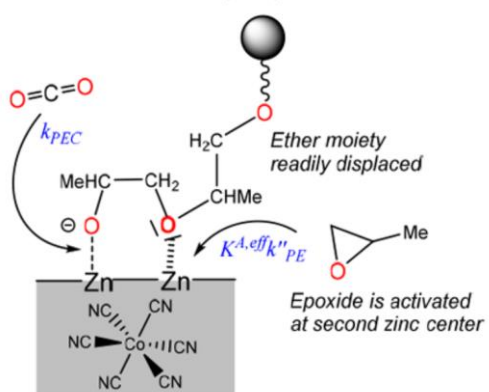
126. *Stahl S.-F., Luinstra G.A. // Catalysts. 2020. V. 10. № 9.*
127. *Shi J., Shi Z., Yan H., Wang X., Zhang X., Lin Q., Zhu L. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 12. P. 6565.*
128. *Zhang W., Lin Q., Cheng Y., Lu L., Lin B., Pan L., Xu N. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 123. № 2. P. 977.*
129. *Luinstra G.A., Molnar F. // Macromol. Symp. 2007. V. 259. № 1. P. 203.*
130. *Klaus S., Lehenmeier M.W., Herdtweck E., Deglmann P., Ott A.K., Rieger B. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 33. P. 13151.*
131. *Huang Y.-J., Zhang X.-H., Hua Z.-J., Chen S.-L., Qi G.-R. // Macromol. Chem. Phys. 2010. V. 211. № 11. P. 1229.*
132. *Coates G.W., Moore D.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 48. P. 6618.*
133. *Jutz F., Buchard A., Kember M.R., Fredriksen S.B., Williams C.K. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 43. P. 17395.*
134. *Zhang W., Fan T., Yang Z., Yu R., Zeng X., Xu Y., Zhang M., Hu H., Ou J.Z., Zheng L. // Appl. Mater. Today. 2022. V. 26. P. 101352.*
135. *Böhm K., Maerten S.G., Liauw M.A., Müller T.E. // Macromolecules. 2020. V. 53. № 16. P. 6861.*
136. *Maerten S.G., Liauw M.A., Böhm K., Subhani A.M., Müller T.E. // Chem. Ing. Tech. 2014. V. 86. № 9. P. 1532.*

137. Li Y., Zhang Y.-Y., Liu B., Zhang X.-H. // Chin. J. Polym. Sci. 2018. V. 36. № 2. P. 139.
138. Kuyper J., Boxhoorn G. // J. Catal. 1987. V. 105. № 1. P. 163.
139. Wei R.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q., Qi G.-R. // J. Mol. Catal. A. 2013. V. 379. P. 38.
140. Tharun J., Dharman M.M., Hwang Y., Roshan R., Park M.S., Park D.-W. // Appl. Catal. A. 2012. V. 419–420. P. 178.
141. Dharman M.M., Yu J.-I., Ahn J.-Y., Park D.-W. // Green Chem. 2009. V. 11. № 11. P. 1754.
142. Guo Z., Lin Q., Wang X., Yu C., Zhao J., Shao Y., Peng T. // Mater. Lett. 2014. V. 124. P. 184.
143. Wei R.-j., Zhang X.-h., Du B.-y., Fan Z.-q., Qi G.-r. // RSC Adv. 2013. V. 3. № 38. P. 17307.
144. Zhang Y.-Y., Li Y., Zhou X.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q. // Macromol. Rapid Commun. 2015. V. 36. № 9. P. 852.
145. Liu B., Zhang Y.-Y., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q. // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 22. P. 3731.
146. Gu Y., Dong X., Sun D.X. // J. Macromol. Sci. A. 2012. V. 49. № 7. P. 586.
147. Wei R.-J., Zhang Y.-Y., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 42. P. 21765.

148. *Tran C.H., Choi H.-K., Lee E.-G., Moon B.-R., Song W., Kim I. // J. CO₂ Util.* 2023. V. 74. P. 102530.
149. *Tran C.H., Lee M.W., Kim S.A., Jang H.B., Kim I. // Macromolecules.* 2020. V. 53. № 6. P. 2051.
150. *Blankenburg J., Kersten E., Maciol K., Wagner M., Zarbakhsh S., Frey H. // Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 22. P. 2863.
151. *Huang Y.-j., Qi G.-r., Chen G.-x. // Chin. J. Polym. Sci.* 2002. V. 20. № 5. P. 453.
152. *Zong H., Fang C., Lin Z., Yan Q., Lin X. // Polym. Adv. Technol.* 2020. V. 31. № 11. P. 2535.
153. *Gu Y., Dong X. // Des. Monomers Polym.* 2013. V. 16. № 1. P. 72.
154. *Matthes R., Bapp C., Wagner M., Zarbakhsh S., Frey H. // Macromolecules.* 2021. V. 54. № 24. P. 11228.
155. *Chu B., Zhang H., Hu L., Liu B., Zhang C., Zhang X., Tang B.Z. // Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. № 6. P. e202114117.
156. *Zhang Z., Xiong Z., Chu B., Zhang Z., Xie Y., Wang L., Sun J.Z., Zhang H., Zhang X.-H., Tang B.Z. // Aggregate.* 2022. V. 3. № 6. P. e278.
157. *Hua Z., Qi G., Chen S. // J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 93. № 4. P. 1788.
158. *Suh H.S., Ha J.Y., Yoon J.H., Ha C.-S., Suh H., Kim I. // React. Funct. Polym.* 2010. V. 70. № 5. P. 288.

159. Sun X.-K., Zhang X.-H., Chen S., Du B.-Y., Wang Q., Fan Z.-Q., Qi G.-R. // *Polymer*. 2010. V. 51. № 24. P. 5719.
160. Wang D., Zhang G., Zhang Y., Gao Y., Zhao Y., Zhou C., Zhang Q., Wang X. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 103. № 1. P. 417.
161. Hu L., Zhang X., Cao X., Chen D., Sun Y., Zhang C., Zhang X. // *Macromolecules*. 2021. V. 54. № 13. P. 6182.
162. Hu L.-F., Zhang C.-J., Chen D.-J., Cao X.-H., Yang J.-L., Zhang X.-H. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. № 12. P. 5817.
163. Mohr R., Wagner M., Zarbakhsh S., Frey H. // *Macromol. Rapid Commun.* 2021. V. 42. № 5. P. 2000542.
164. Liu Z.-H., Li Y., Zhang C.-J., Zhang Y.-Y., Cao X.-H., Zhang X.-H. // *Giant*. 2020. V. 3. P. 100030.
165. Tran C.-H., Lee M.-W., Park S.-W., Jeong J.-E., Lee S.-J., Song W., Huh P., Kim I. // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 9. P. 1033.

A: Terminal alkoxide ($t \geq 2$)



B: Terminal carbonatealkoxide ($t = 1$)

