

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034725**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.12(51) Int. Cl. **C07F 7/00** (2006.01)(21) Номер заявки
201792110(22) Дата подачи заявки
2016.07.28(54) **АЗОТ-ТИТАНОВЫЙ КОМПЛЕКС, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, ВКЛЮЧАЮЩАЯ
УКАЗАННЫЙ АЗОТ-ТИТАНОВЫЙ КОМПЛЕКС, И СПОСОБ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ**(31) **102015000039920**(32) **2015.07.29**(33) **IT**(43) **2018.07.31**(86) **PCT/EP2016/068034**(87) **WO 2017/017203 2017.02.02**(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT)(72) Изобретатель:
**Соммацци Анна, Пампалони Гвидо,
Риччи Джованни, Маси Франческо,
Леоне Джузеппе (IT)**(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)**

(56) PING HU ET AL.: "Syntheses, Characterization, and Ethylene Polymerization of Titanium Complexes with Double-Duty Tridentate [ONN] Ligands", ORGANOMETALLICS, vol. 31, no. 8, 23 April 2012 (2012-04-23), pages 3241-3247, XP055234088, US, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om300091e, the whole document

MIAO HONG ET AL.: "Efficient Synthesis of Hydroxylated Polyethylene via Copolymerization of Ethylene with 5-Norbornene-2-methanol using Bis([beta]-enaminoketonato)titanium Catalysts", ORGANOMETALLICS, vol. 30, no. 17, 12 September 2011 (2011-09-12), pages 4678-4686, XP055234206, US, ISSN: 0276-7333, DOI: 10.1021/om200526n, the whole document

MIAO HONG ET AL.: "Synthesis of Polyethylene Containing Allene Groups: A Simple and Efficient Route to Functional Polyethylene", MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS, vol. 33, no. 11, 14 June 2012 (2012-06-14), pages 998-1002, XP055234201, DE, ISSN: 1022-1336, DOI:10.1002/marc.201100855, the whole document

GUOFAN YANG ET AL.: "Synthesis of Novel Bis([beta]-enaminoketonato)titanium Catalyst with High Activity and Excellent Ability to Copolymerize Olefins", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 213, no. 21, 14 November 2012 (2012-11-14), pages 2311-2318, XP055234198, DE, ISSN: 1022-1352, DOI:10.1002/macp.201200350, the whole document

MIAO HONG ET AL.: "Preparation of novel cyclic olefin copolymer with high glass transition temperature", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 51, no. 15, 1 August 2013 (2013-08-01), pages 3144-3152, XP055234191, US, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.26699, the whole document

XIE G. ET AL.: "Titanium complexes with beta-ketoiminate chelate ligands for ethylene polymerization: The significant influence of substituents on structures and catalytic activities", INORGANIC CHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 12, no. 8, 1 August 2009 (2009-08-01), pages 796-799, XP026396252, ISSN: 1387-7003 [retrieved on 2009-06-13], the whole document

DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2011, XP002755441, Database accession no. 2011:1494839 [852623-10-0]

(57) В изобретении представлен азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), где R₁ представляет собой атом водорода или выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C₁-C₂₀, предпочтительно C₁-C₁₅ алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп; R₂, R₃, R₄ и R₅ являются одинаковыми или различными, представляют собой атом водорода, или выбраны из возможно галогенированных линейных или разветвленных C₁-C₂₀, предпочтительно C₁-C₁₅ алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп, нитрогрупп, гидроксильных групп, аминогрупп; Y представляет собой группу NH-R₆, где R₆ представляет собой атом водорода или выбран из возможно галогенированных линейных или**034725 B1****034725 B1**

разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп, или группу $N-R_7$, где R_7 выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп; X_1 , X_2 , X_3 и X_4 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор; или выбраны из линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, групп $-OCOR_8$ или $-OR_8$, где R_8 выбран из линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп; или один из X_1 , X_2 и X_3 выбран из простых эфиров, таких как, например, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан, предпочтительно представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ); n равно 1 в случае, когда Y представляет собой группу $NH-R_6$, где R_6 имеет указанные выше значения, или равно 0 в случае, когда Y представляет собой группу $N-R_7$, где R_7 имеет указанные выше значения, или в случае, когда один из X_1 , X_2 и X_3 выбран из простых эфиров; R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 и R'_7 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом водорода, или выбраны из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп; X'_1 и X'_2 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор; или выбраны из линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, групп $-OCOR'_8$ или групп $-OR'_8$, где R'_8 выбран из линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп; Y' выбран из простых эфиров, таких как, например, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан, предпочтительно представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ); или Y' представляет собой группу, имеющую общую формулу (III), где R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 и R'_7 имеют те же значения, что указаны выше; m равно 0 или 1. Указанный азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), может быть преимущественно использован в каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов.

034725 B1

034725 B1

Настоящее изобретение относится к азот-титановому комплексу.

В частности, настоящее изобретение относится к азот-титановому комплексу и его применению в каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов.

Настоящее изобретение также относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, включающей указанный азот-титановый комплекс.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу (со)полимеризации сопряженных диенов, в частности к способу полимеризации 1,3-бутадиена или изопрена, отличающемуся тем, что в нем используют указанную каталитическую систему.

Известно, что стереоспецифическая (со)полимеризация сопряженных диенов является очень важным процессом в химической промышленности для получения продуктов, которые являются одними из наиболее широко используемых каучуков.

Стереоспецифическую полимеризацию сопряженных диенов с использованием каталитических систем на основе переходных металлов стали осуществлять в 1954 г. сразу после получения первых результатов при полимеризации пропилена, как сообщалось, например, в Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al., Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, p. 53-108. Первые использованные каталитические системы были получены путем объединения тетрахлорида титана ($TiCl_4$) или хлорида титана(III) ($TiCl_3$) с соединениями алкилалюминия или каталитическими системами, которые ранее использовали для полимеризации этилена или пропилена.

Первым синтезированным стереорегулярным диеновым полимером был полиизопрен, имеющий очень схожую структуру со структурой натурального каучука (то есть 1,4-цис-структура), описанный в Home S.E. et al., "Industrial & Engineering Chemistry" (1956), Vol. 48(4), p. 784-791, за которым сразу следует синтез полиизопрена с аналогичной структурой, такой как у гуттаперчи (т.е. 1,4-транс-структура), описанный в Natta G. et al., "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, p. 3756 и в итальянской патентной заявке IT 536631.

В частности, каталитическая система хлорид титана(IV)/триалкилалюминий ($TiCl_3/Al(R)_3$, где R может быть, например, метилом, этилом, изобутилом, циклогексилем), была первым катализатором, используемым для полимеризации 1,3-бутадиена, как описано, например, Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al., Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, p. 53-108, как упомянуто выше; Home S.E. et al., "Industrial Engineering Chemistry" (1956), Vol. 48, p. 784-791, как упомянуто выше. В зависимости от молярного соотношения Al/Ti полибутадиены могут быть получены с преобладанием 1,4-цис-структуры (т.е. содержание 1,4-цис-единиц составляет 65-70%), или полибутадиены со смешанной 1,4-цис-/1,4-транс-структурой.

Полибутадиены с более высоким содержанием 1,4-цис-единиц, составляющим примерно 92-95%, были получены путем объединения различных типов соединений алкилалюминия, таких как, например, соединений, имеющих формулу $Al(R)_3$, где R может представлять собой, например, метил, этил, изобутил, циклогексил, предпочтительно триизобутилалюминий [$Al(i-Bu)_3$], с катализаторами на основе титана, содержащими йод [например, йодид титана (IV) (TiI_4), дихлордиодид титана ($TiCl_2I_2$), трихлориодид титана ($TiCl_3I$), как описано, например, Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al., Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, p. 53-108, как упомянуто выше; Cooper W. et al., "The Stereo Rubbers" (1997), W.M. Saltman Ed., Wiley, New York, p. 21; Marconi W. et al., "La Chimica e l'Industria" (1963), Vol. 45, p. 522-528; или с использованием каталитических систем, включающих катализаторы на основе тетрахлорида титана ($TiCl_4$), трииодида алюминия (AlI_3) или гидридов алюминия, как описано, например, Marconi W. et al., "Journal of Polymer Science Part A: General Papers" (1965), Vol. 3(2), p. 735-752.

Каталитические системы на основе титана были первыми, которые использовали для синтеза полибутадиена с высоким содержанием 1,4-цис-единиц и которые послужили основой для разработки процессов, используемых в промышленности для указанного синтеза, как в Европе, так и в США. В настоящее время доступны более активные и стереоспецифические каталитические системы, основанные на других металлах, таких как, например, кобальт (Co), никель (Ni) и неодим (Nd).

Однако путем соответствующего изменения каталитической композиции каталитические системы на основе титана способны обеспечить полибутадиен с 1,2-структурой и 1,4-транс-структурой. Например, каталитическая система α -титан (III) трихлорид/триэтилалюминий ($\alpha-TiCl_3/AlEt_3$) был первым катализатором, используемым для получения 1,4-транс-полибутадиена, как описано, например, Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al., Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, p. 53-108, как упомянуто выше; Natta G. et al., "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, p. 3756 и в итальянской патентной заявке IT 536631, как упомянуто выше. О других каталитических системах на основе титана сообщают, например, в Cucinella S. et al., "Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry" (1970), Vol. 4, Issue 7, p. 1549-1561; Natta G. et al., "Chemical Abstract" (1958), Vol. 52, p. 5032 и в итальянской патентной заявке IT 538453; Mazzei S. et al., "La Chimica e l'Industria" (1963), Vol. 45, p. 528; "Chemical Abstract" (1963), Vol. 59, p. 4043; Oliva L. et al., "Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications" (1990), Vol. 11(11), p. 519-524; Ricci G. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (1993), Vol. 451, Issues 1-2, p. 67-72; Ricci G. et al., "Macromolecular Rapid Communications" (1996), Vol. 17, Issue 11, p. 781-785;

Porri L. et al., "Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization" (1999), Kaminsky W. Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 519-530; Porri L. et al., "Metallocene-Based Polyolefins" (2000), Scheirs J. et al., Eds., John Wiley & Sons Ltd., p. 115-141.

За последние годы в связи с моноолефинами было введено новое поколение катализаторов на основе комплексов переходных металлов, в частности хрома (Cr), железа (Fe) и кобальта (Co) с лигандами, содержащими донорные атомы, такие как фосфор (P), азот (N), кислород (O) (например, моно- и бидентатные фосфины, бис-имин, иминопиридин, кетоимин), которые использовали в комбинации с метилалюмоксаном (MAO) для обеспечения каталитических систем, которые оказались особенно активны и которые способны обеспечить диеновые полимеры с регулируемой микроструктурой (т.е. 1,4-цис-1,4; 1,2; смешанная структура 1,4-цис/1,2 с переменным содержанием 1,2-единиц). Более подробная информация об упомянутых каталитических системах может быть найдена, например, в Ricci G. et al., "Macromolecules" (2001), Vol. 34, p. 5766-5769; Ricci G. et al., "Polymer Bulletin" (2002), Vol. 48, p. 25-31; Bazzini C. et al., "Macromolecular Rapid Communications" (2002), Vol. 23, Issue 15, p. 922-927; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2003), Vol. 204-205, p. 287-293; Bazzini C. et al., "Polymer" (2004), Vol. 45, p. 2871-2875; Pirozzi B. et al., "Macromolecular Chemistry and Physics" (2004), Vol. 205, Issue 10, p. 1343-1350; Ricci G. et al., "Organometallics" (2004), Vol. 23(15), p. 3727-3732; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2005), Vol. 226, p. 235-241; Ricci G. et al., "Macromolecules" (2005), Vol. 38, p. 1064-11070; Ricci G. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2005), Vol. 690, p. 1845-1854; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2007), Vol. 267, Issues 1-2, p. 102-107; Ricci G. et al., "Macromolecular Symposia" (2008), Vol. 260, Issue 1, p. 172-178.

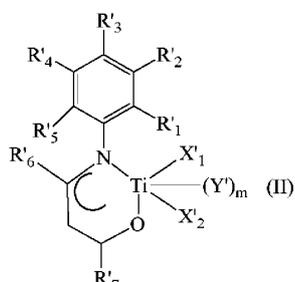
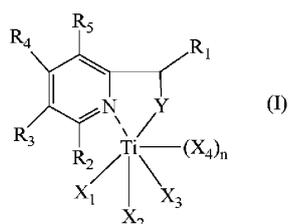
С помощью тех же каталитических систем также удалось синтезировать новые стереорегулярные диеновые полимеры исходя из различных мономеров, таких как изопрен, 1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 1,3-гептадиен, 1,3-октадиен и 5-метил-1,3-гексадиен, как сообщают, например, в Ricci G. et al., "Macromolecules" (2005), Vol. 38, p. 8345-8352; Ricci G. et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2007), Vol. 45, Issue 22, p. 5339-5353; Ricci G. et al., "Macromolecules" (2007), Vol. 40, p. 7238-7243; Pirozzi B. et al., "Macromolecules" (2007), Vol. 40, p. 8962-8968; Ricci G. et al., "Macromolecules" (2009), Vol. 42, p. 3048-3056. Это позволило установить новые связи между структурой катализатора, структурой мономера и микроструктурой полимера, в то же время повысился уровень знаний о механизме полимеризации сопряженных диенов, уже известных в предшествующем уровне техники, как сообщают, например, в Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al., Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, p. 53-108, упомянутом выше; Porri L., "Structural Order in Polymers" (1981), Ciardelli F. et al., Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, p. 51; Porri L. et al., "Progress in Polymer Science" (1991), Vol. 16, p. 405-441; Porri L. et al., "Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia" (1991), Vol. 48-49, Issue 1, p. 239-252; Porri L. et al., "Polymer Science, Ser. A" (1994), Vol. 36, p. 1421-1432; Porri L. et al., "Macromolecular Symposia" (2002), Vol. 178, Issue 1, p. 55-68.

Поскольку (со)полимеры сопряженных диенов, в частности полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис-единицы (т.е. содержание 1,4-цис-единицы составляет $\geq 80\%$), могут быть преимущественно использованы для производства шин, в частности протекторов шин, а полиизопрен с преобладающим содержанием 1,4-цис/3,4-единиц (то есть содержание 1,4-цис-единицы находится в интервале от 30 до 60%, а содержание 3,4-единицы находится в интервале от 40 до 70%) может быть преимущественно использован в обувной промышленности (например, для производства подошв для обуви), изучение новых каталитических систем, способных обеспечивать упомянутые (со)полимеры, по-прежнему представляет большой интерес.

Заявитель решил найти новый азот-титановый комплекс, который можно будет использовать в каталитической системе, способной давать (со)полимеры сопряженных диенов, таких как, например, полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис-единицы (т.е. содержание 1,4-цис-единицы составляет $\geq 80\%$) или полиизопрен с варьируемым содержанием 1,4-цис/3,4-единиц (то есть содержание 1,4-цис-единицы находится в интервале от 30 до 60%, а содержание 3,4-единицы находится в интервале от 40 до 70%).

Заявитель нашел новый азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), определенную ниже, способный давать (со)полимеры сопряженных диенов, таких как, например, полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис-единицы (т.е. содержание 1,4-цис-единицы составляет $\geq 80\%$) или полиизопрен с варьируемым содержанием 1,4-цис/3,4-единиц (то есть содержание 1,4-цис-единицы находится в интервале от 30 до 60%, а содержание 3,4-единицы находится в интервале от 40 до 70%).

Следовательно, предметом настоящего изобретения является азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II)



где R_1 представляет собой атом водорода или выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп;

R_2, R_3, R_4 и R_5 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом водорода или выбраны из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп, нитрогрупп, гидроксильных групп, аминогрупп;

Y представляет собой группу $NH-R_6$, где R_6 представляет собой атом водорода или выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп; или группу $N-R_7$, где R_7 выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп;

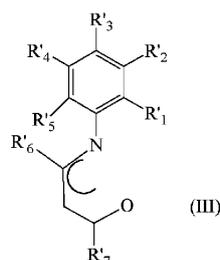
X_1, X_2, X_3 и X_4 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор; или выбраны из линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, групп $-OCOR_8$ или $-OR_8$, где R_8 выбран из линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп; или один из X_1, X_2 и X_3 выбран из простых эфиров, таких как, например, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан, предпочтительно представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ);

n равно 1 в случае, когда Y представляет собой группу $NH-R_6$, где R_6 имеет указанные выше значения; или равно 0 в случае, когда Y представляет собой группу $N-R_7$, где R_7 имеет указанные выше значения, или в случае, когда один из X_1, X_2 и X_3 выбран из простых эфиров;

$R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6$ и R'_7 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом водорода или выбраны из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, возможно замещенных циклоалкильных групп, возможно замещенных арильных групп;

X'_1 и X'_2 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор; или выбраны из линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, групп $-OCOR'_8$ или групп $-OR'_8$, где R'_8 выбран из линейных или разветвленных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп;

Y' выбран из простых эфиров, таких как, например, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан, предпочтительно представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ); или Y' представляет собой группу, имеющую общую формулу (III)



где $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R'_5, R'_6$ и R'_7 имеют те же значения, что указаны выше; m равно 0 или 1.

Для целей настоящего описания и нижеследующей формулы изобретения определения числовых интервалов всегда включают крайние значения, если не указано иное.

Для целей настоящего описания и нижеследующей формулы изобретения термин "включающий" также включает термины "который, по существу, состоит из" или "который состоит из". Термин " C_1 - C_{20} алкильные группы" означает алкильные группы, имеющие от 1 до 20 атомов углерода, линейные или разветвленные. Конкретными примерами C_1 - C_{20} алкильных групп являются следующие группы: метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, н-нонил, н-децил, 2-бутилоктил, 5-метилгексил, 4-этилгексил, 2-этилгептил, 2-этилгексил.

Термин "возможно галогенированные C_1 - C_{20} алкильные группы" означает алкильные группы, имеющие от 1 до 20 атомов углерода, линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные, где по меньшей мере один из атомов водорода замещен атомом галогена, таким как, например, фтор, хлор, бром, предпочтительно фтор, хлор. Конкретными примерами возможно галогенированных C_1 - C_{20} алкильных групп, являются следующие группы: фторметил, дифторметил, трифторметил, трихлорметил, 2,2,2-трифторэтил, 2,2,2-трихлорэтил, 2,2,3,3-тетрафторпропил, 2,2,3,3,3-пентафторпропил, перфторпентил, перфтороктил, перфтордецил.

Термин "циклоалкильные группы" означает циклоалкильные группы, имеющие от 3 до 30 атомов углерода. Указанные циклоалкильные группы могут быть возможно замещены одной или более группами, одинаковыми или различными, выбранными из следующих групп: атомов галогена, таких как, например, фтор, хлор, бром, предпочтительно фтор, хлор; гидроксильных групп, C_1 - C_{12} алкильных групп; C_1 - C_{12} гидроксильных групп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Конкретными примерами циклоалкильных групп являются следующие группы: циклопропил, 2,2-дифторциклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, гексаметилциклогексил, пентаметилциклопентил, 2-циклооктилэтил, метилциклогексил, метоксициклогексил, фторциклогексил, фенилциклогексил.

Термин "арильные группы" означает карбоциклические ароматические группы. Указанные арильные группы могут быть возможно замещены одной или более группами, одинаковыми или различными, выбранными из следующих групп: атомов галогена, таких как, например, фтор, хлор, бром; гидроксильных групп, C_1 - C_{12} алкильных групп; C_1 - C_{12} гидроксильных групп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Конкретными примерами арильных групп являются следующие группы: фенил, метилфенил, триметилфенил, метоксифенил, гидроксифенил, фенилоксифенил, фторфенил, пентафторфенил, хлорфенил, бромфенил, нитрофенил, диметиламинофенил, нафтил, фенилнафтил, фенантрен, антрацен.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения в указанном азот-титановом комплексе, имеющем общую формулу (I) или (II):

R_1 представляет собой атом водорода или выбран из C_1 - C_{20} алкильных групп, предпочтительно представляет собой метил;

R_2 , R_3 , R_4 и R_5 взаимно идентичны и представляют собой атом водорода;

Y представляет собой группу $NH-R_6$ или группу $N-R_7$, где R_6 и R_7 выбраны из возможно замещенных арильных групп; предпочтительно представляют собой фенил или фенил, замещенный одной или более метильными, изопропиловыми, трет-бутильными группами;

X_1 , X_2 , X_3 и X_4 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор; или один из X_1 , X_2 , X_3 представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ);

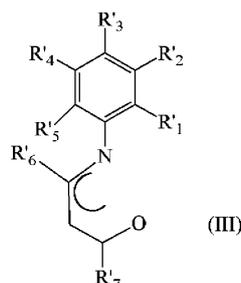
n равно 1 в случае, когда Y представляет собой группу $NH-R_6$, где R_6 имеет указанные выше значения; или равно 0 в случае, когда Y представляет собой группу $N-R_7$, где R_7 имеет указанные выше значения, или в случае, когда Y представляет собой группу $N-R_7$, где R_7 имеет указанные выше значения, и один из X_1 , X_2 и X_3 представляет собой тетрагидрофуран;

R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 и R'_5 взаимно идентичны и представляют собой атом водорода или выбраны из C_1 - C_{20} алкильных групп, предпочтительно представляют собой метил;

R'_6 и R'_7 взаимно идентичны и выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} , предпочтительно C_1 - C_{15} алкильных групп, предпочтительно представляют собой метил;

X'_1 и X'_2 взаимно идентичны и представляют собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор;

Y' представляет собой тетрагидрофуран или представляет собой группу, имеющую общую формулу (III)

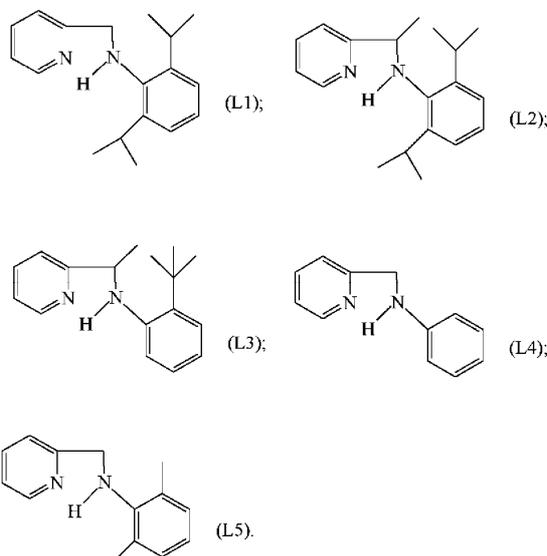


где R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 и R'_7 имеют те же значения, что указаны выше;
 m равно 0 или 1.

Азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), можно рассматривать в соответствии с настоящим изобретением в любой физической форме, такой как, например, выделенная и очищенная твердая форма, форма, сольватированная с подходящим растворителем, или форма, которая нанесена на подходящие органические или неорганические твердые вещества, предпочтительно имеющие гранулированную или порошкообразную физическую форму.

Азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I), получают из лигандов, известных из предшествующего уровня техники.

Конкретными примерами лигандов, пригодных для целей настоящего изобретения, являются лиганды, которые имеют следующие формулы (L1)-(L5):



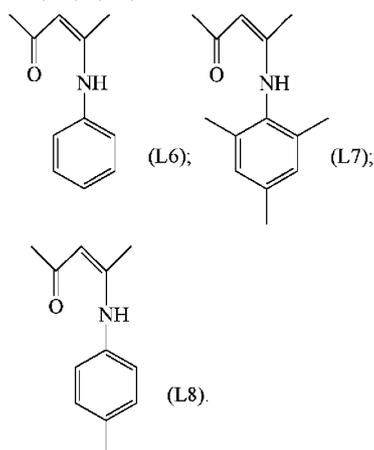
Указанные лиганды, имеющие формулы (L1)-(L5), могут быть получены способами, известными из предшествующего уровня техники. Например, указанные лиганды, имеющие формулы (L1)-(L5), могут быть получены способом, включающим: (1) реакции конденсации между соответствующим анилином и 2-пиридинкарбоксиальдегидом или 2-ацетилпиридином с образованием соответствующего имина, как описано, например, в Wu J. et al., "Journal of American Chemistry Society" (2009), Vol. 131(36), p. 12915-12917; Laine V.T. et al., "European Journal of Inorganic Chemistry" (1999), Vol. 6, p. 959-964; Bianchini C et al., "New Journal of Chemistry" (2002), Vol. 26(4), p. 387-397; Lai Yi-C. et al., "Tetrahedron" (2005), Vol. 61(40), p. 9484-9489; (2) превращение синтезированного имина в соответствующий амин, как описано, например, в Nienkemper K. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2008), Vol. 693(8-9), p. 1572-1589; Lin Y. et al., "Dalton Transactions" (2012), Vol. 41(22), p. 6661-6670.

Азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I), может быть получен в соответствии со способами, известными из предшествующего уровня техники. Например, указанное азот-титановое соединение может быть получено с помощью реакции между соединениями титана, имеющими общую формулу $Ti(X)_4$, где X представляет собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор, как таковыми или образующими комплекс с простыми эфирами (например, с диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном (ТГФ), диметоксиэтаном), и лигандами, имеющими формулы (L1)-(L5), описанные выше, причем указанные лиганды используют в стехиометрических количествах, проводя реакцию предпочтительно в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который может быть выбран, например, из следующих веществ: хлорированных растворителей (например, дихлорметан), эфирных растворителей, (например, тетрагидрофуран (ТГФ)), углеводородных растворителей (например, гептан, толуол) или их смесей, при температуре от 25 до 110°C, предпочтительно при температуре кипения растворителя. Или в случае, когда Y представляет собой группу N-R₇, где R₇ имеет указанные выше значения, указанные лиганды, прежде чем их введут в реакцию с вышеупомянутыми соединениями ти-

тана, могут быть введены в реакцию с алкиллитием, таким как, например, *n*-бутиллитий (*n*-BuLi), с получением соли указанных лигандов, которую затем вводят в реакцию с вышеупомянутыми соединениями титана, проводя реакцию, как описано выше. Полученный таким образом азот-титановый комплекс может быть затем выделен с помощью способов, известных из предшествующего уровня техники, таких как, например, осаждение с помощью осадителя (например, гексан, гептан) с последующим разделением путем фильтрации или декантации, или любого последующего растворения в подходящем растворителе с последующей кристаллизацией при низкой температуре.

Азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (II), получают, исходя из лигандов, известных из предшествующего уровня техники.

Конкретными примерами лигандов, пригодных для целей настоящего изобретения, являются лиганды, имеющие следующие формулы (L6)-(L8):



Указанные лиганды, имеющие формулы (L6)-(L8), могут быть получены способами, известными из предшествующего уровня техники. Например, указанные лиганды, имеющие формулы (L6)-(L8), могут быть получены в результате реакций конденсации между β-дикетонами с анилином в присутствии каталитического количества муравьиной кислоты, как описано, например, Patil S.A. "Synthetic Communications" (2013), Vol. 43, Issue 7, p. 2349-2364; или путем взаимодействия β-дикарбонильных соединений с аминами в присутствии каталитического количества трибромида индия, как описано, например, Zhang Z.-H. "Advanced Synthesis & Catalysis" (2006), Issue 1-2, p. 184-190.

Азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (II), может быть получен в соответствии со способами, известными из предшествующего уровня техники. Например, указанное азот-титановое соединение может быть получено с помощью реакции между соединениями титана, имеющими общую формулу Ti(X)₃, где Ti представляет собой титан, а X представляет собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор, как таковыми или образующими комплекс с простыми эфирами (например, с диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном (ТГФ), диметоксиэтаном), предпочтительно образующими комплекс с тетрагидрофураном (ТГФ), и лигандами, имеющими формулы (L6)-(L8), описанные выше, в молярном соотношении лиганд (L)/титан (Ti), составляющим от 1 до 1,5, проводя реакцию предпочтительно в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который может быть выбран, например, из следующих: хлорированных растворителей (например, дихлорметан), эфирных растворителей, (например, тетрагидрофуран (ТГФ)), спиртовых растворителей (например, бутанол), углеводородных растворителей (например, гептан, толуол) или их смесей, при комнатной температуре или более высокой температуре. Предпочтительно указанные лиганды, прежде чем их введут в реакцию с вышеупомянутыми соединениями титана, могут быть введены в реакцию с алкиллитием, таким как, например, *n*-бутиллитий (*n*-BuLi), с получением соли указанных лигандов, которую затем вводят в реакцию с вышеупомянутыми соединениями титана, проводя реакцию, как описано выше. Полученный таким образом азот-титановый комплекс может быть затем выделен с помощью способов, известных из предшествующего уровня техники, таких как, например, осаждение с помощью осадителя (например, гексан, гептан) с последующим разделением путем фильтрации или декантации, и любого последующего растворения в подходящем растворителе с последующей кристаллизацией при низкой температуре.

Для целей настоящего описания и нижеприведенной формулы изобретения выражение "комнатная температура" означает температуру в интервале от 20 до 25°C.

Как упоминалось выше, настоящее изобретение также относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, включающей указанный азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II).

Следовательно, настоящее изобретение также относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, включающей:

- (a) по меньшей мере один азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II);
- (b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических соединений элемента M', от-

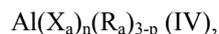
лично от углерода, причем указанный элемент M' выбран из элементов, принадлежащих к 2, 12, 13 или 14 группам Периодической таблицы химических элементов, предпочтительно из следующих элементов: бора, алюминия, цинка, магния, галлия, олова, более предпочтительно из алюминия, бора.

Как правило, образование каталитической системы, включающей азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), и сокатализатор (b), предпочтительно проводят в инертной жидкой среде, более предпочтительно в углеводородном растворителе. Азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), и сокатализатор (b), а также конкретная используемая методология могут быть различны в зависимости от молекулярных структур и желаемого результата, как аналогично сообщают в соответствующей литературе, доступной специалисту в данной области:

для других комплексов переходных металлов с иминными лигандами, в случае азот-титанового комплекса, имеющего общую формулу (I), как, например, сообщают в Johnson L.K. et al., "Journal of the American Chemical Society" (1995), Vol. 117, p. 6414-641; van Koten G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry" (1982), Vol. 21, p. 151-239;

для других комплексов переходных металлов с лигандами различного вида в случае азот-титанового комплекса, имеющего общую формулу (II), как, например, сообщают в Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, p. 661-676; Ricci G. et al., "Ferrocenes: Compounds, Properties and Applications" (2011), Elisabeth S. Phillips Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 273-313; Ricci G. et al., "Chromium: Environmental, Medical and Material Studies" (2011), Margaret P. Salden Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 121-1406; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 39-81; Ricci G. et al., "Phosphorus: Properties, Health effects and Environment" (2012), Ming Yue Chen and Da-Xia Yang Eds., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 53-94.

В соответствии с еще одним предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный сокатализатор (b) может быть выбран из (b₁) соединений алкилалюминия, имеющих общую формулу (IV)



где X_a представляет собой атом галогена, такого как, например, хлор, бром, йод, фтор;

R_a выбран из линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более чем одним атомом кремния или германия; и

p представляет собой целое число от 0 до 2.

В соответствии с еще одним предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный сокатализатор (b) может быть выбран из (b₂) кислородсодержащих органических соединений элемента M', отличного от углерода, принадлежащего к 13 или 14 группам Периодической таблицы химических элементов, предпочтительно из кислородсодержащих органических соединений алюминия, галлия, олова. Указанные кислородсодержащие органические соединения (b₂) могут быть определены как органические соединения элемента M', где последний связан по меньшей мере с одним атомом кислорода и по меньшей мере с одной органической группой, включающей алкильную группу, имеющую от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно метил.

В соответствии с еще одним предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный сокатализатор (b) может быть выбран из (b₃) соединений или смесей металлоорганических соединений элемента M', отличного от углерода, способных реагировать с азот-титановым комплексом, имеющим общую формулу (I) или (II), путем замещения заместителей X₁, X₂, X₃ или X₄, связанных σ-связью, с образованием, с одной стороны, по меньшей мере одного нейтрального соединения, а с другой стороны, ионного соединения, состоящего из катиона, содержащего металл (Ti), координированный лигандом, и некоординированный органический анион, содержащий металл M', отрицательный заряд которого делокализован по многоцентровой структуре.

Следует отметить, что для целей настоящего изобретения и нижеприведенной формулы изобретения выражение "Периодическая таблица химических элементов" относится к "Периодической таблице химических элементов IUPAC", версия от 01 мая 2013 г., которая доступна на следующем веб-сайте: www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf.

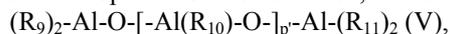
Конкретными примерами соединений алкилалюминия, имеющих общую формулу (IV), особенно пригодных для целей настоящего изобретения, являются следующие соединения: триметилалюминий, три-(2,3,3-триметилбутил)алюминий, три-(2,3-диметилгексил)алюминий, три-(2,3-диметилбутил)алюминий, три-(2,3-диметилпентил)алюминий, три-(2,3-диметилгептил)алюминий, три-(2-метил-3-этилпентил)алюминий, три-(2-метил-3-этилгексил)алюминий, три-(2-метил-3-этилгептил)алюминий, три-(2-метил-3-пропилгексил)алюминий, триэтилалюминий, три-(2-этил-3-метилбутил)алюминий, три-(2-этил-3-метилпентил)алюминий, три-(2,3-диэтилпентил)алюминий, три-н-пропилалюминий, триизопропилалюминий, три-(2-пропил-3-метилбутил)алюминий, три-(2-изопропил-3-метилбутил)алюминий, три-н-бутилалюминий, триизобутилалюминий (ТІВА), три-трет бутилалюминий, три-(2-изобутил-3-метилпентил)алюминий, три-(2,3,3-триметилпентил)алюминий, три-(2,3,3-триметилгексил)алюминий,

три-(2-этил-3,3-диметилбутил)алюминий, три-(2-этил-3,3-диметилпентил)алюминий, три-(2-изопропил-3,3-диметилбутил)алюминий, три-(2-триметилсилилпропил)алюминий, три-(2-метил-3-фенилбутил)алюминий, три-(2-этил-3-фенилбутил)алюминий, три-(2,3-диметил-3-фенилбутил)алюминий, три-(2-фенилпропил)алюминий, три-[2-(4-фторфенил)пропил]алюминий, три-[2-(4-хлорфенил)пропил]алюминий, три-[2-(3-изопропилфенил-три-(2-фенилбутил)алюминий, три-(3-метил-2-фенилбутил)алюминий, три-(2-фенилпентил)алюминий, три-[2-(пентафторфенил)пропил]алюминий, три-(2,2-дифенилэтил)алюминий, три-(2-фенилметилпропил)алюминий, трипентилалюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминий, гидрид диэтилалюминия, гидрид ди-н-пропилалюминия, гидрид ди-н-бутилалюминия, гидрид диизобутилалюминия (DIBAH), гидрид дигексилалюминия, гидрид диизогексилалюминия, гидрид диоктилалюминия, гидрид диизооктилалюминия, гидрид этилалюминия, гидрид н-пропилалюминия, гидрид изобутилалюминия, хлорид диэтилалюминия (DEAC), хлорид моноэтилалюминия (EADC), хлорид диметилалюминия, хлорид диизобутилалюминия, дихлорид изобутилалюминия, сесквихлорид этилалюминия (EASC), а также соответствующие соединения, где один из углеводородных заместителей замещен атомом водорода и один или два из углеводородных заместителей замещены изобутильной группой. Особенно предпочтительны триэтилалюминий, триизобутилалюминий (TIBA), гидрид диизобутилалюминия (DIBAH).

Предпочтительно, что для образования каталитической системы для (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением соединения алкилалюминия, имеющие общую формулу (IV), могут быть приведены в контакт с азот-титановым комплексом, имеющим общую формулу (I) или (II) в таких пропорциях, что молярное соотношение между титаном, содержащимся в азот-титановом комплексе, имеющим общую формулу (I) или (II), и алюминием, содержащимся в соединениях алкилалюминия, имеющих общую формулу (IV), может находиться в интервале от 5 до 5000, предпочтительно от 10 до 1000. Последовательность, с которой азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), и соединения алкилалюминия, имеющие общую формулу (IV), приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

Более подробная информация о соединениях алкилалюминия, имеющих общую формулу (IV), может быть найдена в международной патентной заявке WO 2011/061151.

В соответствии с особенно предпочтительным воплощением указанные органические кислородсодержащие соединения (b₂) могут быть выбраны из алюмоксанов, имеющих общую формулу (V)



где R₉, R₁₀ и R₁₁, одинаковые или различные, представляют собой атом водорода или атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, фтор; или выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более чем одним атомом кремния или германия; и

p' представляет собой целое число в интервале от 0 до 1000.

Как известно, алюмоксаны представляют собой соединения, содержащие связи Al-O-Al с переменным отношением O/Al, которые можно получить в соответствии со способами, известными из предшествующего уровня техники, например, путем взаимодействия в контролируемых условиях алкилалюминия или галогенида алкилалюминия с водой или с другими соединениями, содержащими предварительно заданные количества доступной воды, как, например, в случае взаимодействия триметилалюминия с гексагидратом сульфата алюминия, пентагидратом сульфата меди или пентагидратом сульфата железа. Указанные алюмоксаны и, в частности, метилалюмоксан (MAO) представляют собой соединения, которые могут быть получены с помощью известных металлоорганических реакций, например, путем добавления триметилалюминия к суспензии гидрата сульфата алюминия в гексане.

Предпочтительно, что для образования каталитической системы для (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением алюмоксаны, имеющие общую формулу (V), могут быть приведены в контакт с азот-титановым комплексом, имеющим общую формулу (I) или (II) в таких пропорциях, что молярное соотношение между алюминием (Al), содержащимся в алюмоксане, имеющим общую формулу (V), и титаном, содержащимся в азот-титановом комплексе, имеющим общую формулу (I) или (II), находится в интервале от 10 до 10000, предпочтительно от 100 до 5000. Последовательность, с которой азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), и алюмоксан, имеющий общую формулу (V), приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

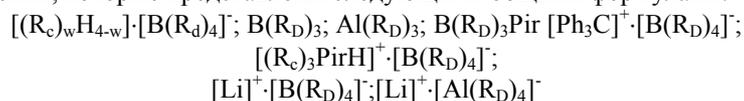
Наряду с вышеупомянутыми предпочтительными алюмоксанами, имеющими общую формулу (V), соединения (b₂) в соответствии с настоящим изобретением также включают галлоксаны, где в общей формуле (V) вместо алюминия находится галлий, и станноксаны, где в общей формуле (V) вместо алюминия находится олово, которые, как известно, используют в качестве сокатализаторов для полимеризации олефинов в присутствии металлоценовых комплексов. Более подробная информация относительно упомянутых галлоксанов и станноксанов может быть найдена, например, в патентах US 5128295 и US 5258475.

Конкретными примерами алюмоксанов, имеющих общую формулу (V), которые особенно полезны для целей настоящего изобретения, являются метилалюмоксан (MAO), этилалюмоксан, н-бутилалюмоксан, тетраизобутилалюмоксан (TIBAO), третбутилалюмоксан, тетра-(2,4,4-

триметилпентил)алюмоксан (ТЮАО), тетра-(2,3-диметилбутил)алюмоксан (ТДМВАО), тетра-(2,3,3-триметилбутил)алюмоксан (ТТМВАО). Особенно предпочтительным является метилалюмоксан (МАО), как таковой, или в "сухой" форме (сухой МАО).

Дополнительные подробности об алюмоксанах, имеющих общую формулу (V), можно найти в международной патентной заявке WO 2011/061151.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанные соединения или смеси соединений (b_3) могут быть выбраны из органических соединений алюминия и особенно бора, например из соединений, которые представлены следующими общими формулами:



где w представляет собой целое число от 0 до 3;

каждая группа R_c независимо представляет собой алкильную группу или арильную группу, имеющую от 1 до 10 атомов углерода; и

каждая группа R_D независимо представляет собой арильную группу, частично или полностью, предпочтительно полностью, фторированную, имеющую от 6 до 20 атомов углерода;

Pir представляет собой пиррольный, возможно замещенный, радикал.

Предпочтительно, что для образования каталитической системы для (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением соединения или смеси соединений (b_3) могут быть приведены в контакт с азот-титановым комплексом, имеющим общую формулу (I) или (II) в таких пропорциях, что молярное соотношение между металлом (M'), содержащимся в соединениях или смесях соединений (b_3), и титаном (Ti), содержащимся в азот-титановом комплексе, имеющим общую формулу (I) или (II), находится в интервале от 0,1 до 15, предпочтительно от 0,5 до 10, более предпочтительно от 1 до 6. Последовательность, с которой азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), и соединение или смесь соединений (b_3), приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

Указанные соединения или смеси соединений (b_3), особенно в случае, когда X_1 , X_2 , X_3 и X_4 в азот-титановом соединении, имеющим общую формулу (I), или X'_1 и X'_2 в азот-титановом комплексе, имеющим общую формулу (II), отличаются от алкила, должны быть использованы в комбинации с алюмоксаном, имеющим общую формулу (V), таким как, например, метилалюмоксан (МАО) или предпочтительно с алкилалюминием, имеющим общую формулу (IV), более предпочтительно с триалкилалюминием, имеющим от 1 до 8 атомов углерода в каждом алкильном остатке, таким как, например, триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий (ТІВА).

Примеры методологий, обычно используемых для образования каталитической системы для (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением, в случае использования соединений или смесей соединений (b_3), качественно схематизированы в приведенном ниже списке, который, однако, не ограничивает общий объем настоящего изобретения:

(m_1) контакт азот-титанового комплекса, имеющего общую формулу (I) или (II), где по меньшей мере один из X_1 , X_2 , X_3 и X_4 в азот-титановом комплексе, имеющем общую формулу (I), или по меньшей мере один из X'_1 и X'_2 в азот-титановом комплексе, имеющем общую формулу (II), представляет собой алкильную группу по меньшей мере с одним соединением или смесью соединений (b_3), катион которых способен взаимодействовать с указанной алкильной группой с образованием нейтрального соединения, а анион является объемным, некоординирующим и способным делокализовать отрицательный заряд;

(m_2) взаимодействие азот-титанового комплекса, имеющего общую формулу (I) или (II), по меньшей мере с одним соединением алкилалюминия, имеющим общую формулу (IV), предпочтительно триалкилалюминием, используемым в избытке при молярном соотношении от 10/1 до 300/1, с последующим взаимодействием с сильной кислотой Льюиса, такой как, например, трис-(пентафторфенил)бор (соединение (b_3)), взятой почти в стехиометрическом количестве или в небольшом избытке по отношению к титану (Ti);

(m_3) контакт и взаимодействие азот-титанового соединения, имеющего общую формулу (I) или (II), по меньшей мере с одним соединением триалкилалюминия или одним галогенидом алкилалюминия, который может быть представлен формулой $AlR''_m Z_{3-m}$, где R'' представляет собой C_1 - C_8 алкильную группу, линейную или разветвленную, или их смесь, Z представляет собой галоген, предпочтительно хлор или бром, и m представляет собой десятичное число от 1 до 3, используемым в избытке при молярном соотношении от 10/1 до 1000/1, предпочтительно от 100/1 до 500/1, с последующим добавлением к полученной таким образом композиции по меньшей мере одного соединения или смеси соединений (b_3) в таких количествах, что соотношение между указанным соединением или смесью соединений (b_3) или алюминием, содержащимся в указанном соединении или смеси соединений (b_3), и титаном (Ti), содержащимся в азот-титановом комплексе, имеющем общую формулу (I) или (II), находится в интервале от 0,1 до 15, предпочтительно в интервале от 1 до 6.

Примеры соединений или смесей соединений (b_3), способных образовывать ионную каталитическую систему путем взаимодействия с азот-титановым комплексом, имеющим общую формулу (I) или

(II) в соответствии с настоящим изобретением, описаны, хотя и со ссылкой на образование ионных металлоценовых комплексов, в следующих публикациях, содержание которых включено здесь для справочных целей:

W. Beck et al., "Chemical Reviews" (1988), Vol. 88, p. 1405-1421;

S.H. Stares, "Chemical Reviews" (1993), Vol. 93, p. 927-942;

Европейские патентные заявки EP 277003, EP 495375, EP 520732, EP 427697, EP 421659, EP 418044; международные патентные заявки WO 92/00333, WO 92/05208.

Конкретными примерами соединений или смесей соединений (b_3), особенно пригодных для целей настоящего изобретения, являются трибутиламмоний-тетраakis-пентафторфенил-борат, трибутиламмоний-тетраakis-пентафторфенил-алюминат, трибутиламмоний-тетраakis-[(3,5-ди-(трифторфенил))-борат, трибутиламмоний-тетраakis-(4-фторфенил)-борат, N,N-диметилбензиламмоний-тетраakis-пентафторфенил-борат, N,N-диметилгексиламмоний-тетраakis-пентафторфенил-борат, N,N-диметиланилиний-тетраakis-(пентафторфенил)-борат, N,N-диметиланилиний-тетраakis-(пентафторфенил)алюминат, ди-(пропил)-аммоний-тетраakis-(пентафторфенил)-борат, ди-(циклогексил)-аммоний-тетраakis-(пентафторфенил)-борат, трифенилкарбенный-тетраakis-(пентафторфенил)-борат, трифенилкарбенный-тетраakis-(пентафторфенил)алюминат, трис-(пентафторфенил)боран, трис-(пентафторфенил)алюминат или их смеси. Предпочтительными являются тетраakis-пентафторфенил-бораты.

Для целей настоящего описания и нижеследующей формулы изобретения термины "моль" и "молярное соотношение" используют как применительно к соединениям, состоящим из молекул, так и применительно к атомам и ионам, опуская для последних термины грамм-атом или атомное отношение, даже если они с научной точки зрения более точны.

Для целей настоящего изобретения другие добавки или компоненты возможно могут быть добавлены в вышеупомянутую каталитическую систему, чтобы адаптировать ее для удовлетворения конкретных практических требований. Полученные таким образом каталитические системы, могут считаться включенными в объем настоящего изобретения. Добавки и/или компоненты, которые могут быть добавлены в композицию и/или состав каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением, представляют собой, например, инертные растворители, такие как, например, алифатические и/или ароматические углеводороды; алифатические и/или ароматические простые эфиры; слабокоординирующие добавки (например, основания Льюиса), выбранные, например, из неполимеризуемых олефинов; стерически затрудненные или бедные электронами простые эфиры; галогенирующие агенты, такие как, например, галогениды кремния, галогенированные углеводороды, предпочтительно хлорированные; или их смеси.

Указанная каталитическая система может быть получена, как уже сообщалось выше, в соответствии со способами, известными из предшествующего уровня техники.

Например, указанную каталитическую систему можно получить отдельно (предварительно полученной) и затем вводить в среду (со)полимеризации. В этом случае указанную каталитическую систему можно получить при взаимодействии по меньшей мере одного азот-титанового комплекса, имеющего общую формулу (I) или (II) (a), по меньшей мере с одним сокатализатором (b) возможно в присутствии других добавок или компонентов, выбранных из указанных выше, в присутствии растворителя, такого как, например, толуол, гептан, при температуре в интервале от 20 до 60°C в течение времени от 10 с до 10 ч, предпочтительно от 30 с до 5 ч. Более подробную информацию о получении указанной каталитической системы можно найти в примерах, представленных ниже.

Альтернативно, указанная каталитическая система может быть получена *in situ*, то есть непосредственно в среде (со)полимеризации. В этом случае указанную каталитическую систему можно получать путем раздельного введения азот-титанового комплекса, имеющего общую формулу (I) или (II) (a), сокатализатора (b) и предварительно выбранного сопряженного диена (диенов), подлежащего (со)полимеризации, работая в условиях, при которых осуществляют (со)полимеризацию.

Для целей настоящего изобретения вышеупомянутые каталитические системы также могут быть нанесены на инертные твердые вещества, предпочтительно содержащие оксиды кремния и/или алюминия, такие как, например, диоксид кремния, оксид алюминия или алюмосиликаты. Для нанесения указанных каталитических систем можно использовать известные способы нанесения, обычно включающие контакт в подходящей инертной жидкой среде носителя, возможно активированного нагреванием до температуры более 200°C, с одним или обоими компонентами (a) и (b) каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением. Для целей настоящего изобретения не обязательно, чтобы оба компонента были нанесены, поскольку только азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II) (a), или сокатализатор (b) могут присутствовать на поверхности носителя. В последнем случае отсутствующий на поверхности компонент затем приводят в контакт с нанесенным компонентом, когда активный катализатор должен быть образован путем полимеризации.

Объем настоящего изобретения также включает азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) или (II), и каталитические системы на его основе, которые нанесены на твердое вещество посредством функционализации последнего и образования ковалентной связи между твердым веществом и азот-титановым комплексом, имеющим общую формулу (I) или (II).

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу (со)полимеризации сопряженных диенов,

отличающемся тем, что в нем используют указанную каталитическую систему.

Количество азот-титанового комплекса, имеющего общую формулу (I) или (II) (a), и количество сокатализатора (b), которые могут быть использованы при (со)полимеризации сопряженных диенов, зависят от осуществляемого способа (со)полимеризации. Однако указанное количество является таким, чтобы получить молярное соотношение между титаном (Ti), содержащимся в азот-титановом комплексе, имеющем общую формулу (I) или (II), и металлом, содержащимся в сокатализаторе (b), например алюминием в случае, когда сокатализатор (b) выбран из алкилалюминия (b₁) или из алюмоксанов (b₂), и бором в случае, когда сокатализатор (b) выбран из соединений или смесей соединений (b₃), имеющих общую формулу (III), в интервале тех значений, которые указаны выше.

Конкретными примерами сопряженных диенов, которые могут быть (со)полимеризованы с использованием каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением, являются следующие диены: 1,3-бутадиен, изопрен (2-метил-1,3-бутадиен), 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, цикло-1,3-гексадиен. Предпочтительными являются 1,3-бутадиен, изопрен (2-метил-1,3-бутадиен). Вышеупомянутые сопряженные диены, которые способны к (со)полимеризации, можно использовать по отдельности или смешивать с двумя или несколькими диенами. В этом последнем случае, то есть при использовании смеси двух или более диенов, будет получен сополимер.

В соответствии с особенно предпочтительным воплощением настоящее изобретение относится к способу (со)полимеризации 1,3-бутадиена или изопрена (2-метил-1,3-бутадиена), отличающемся тем, что в нем используют указанную каталитическую систему.

Как правило, указанную (со)полимеризацию можно проводить в присутствии растворителя для полимеризации, выбранного, как правило, из инертных органических растворителей, таких как, например, насыщенные алифатические углеводороды, такие как, например, бутан, пентан, гексан, гептан или их смеси; насыщенные циклоалифатические углеводороды, такие как, например, циклопентан, циклогексан или их смеси; моноолефины, такие как, например, 1-бутен, 2-бутен или их смеси; ароматические углеводороды, такие как, например, бензол, толуол, ксилол или их смеси; галогенированные углеводороды, такие как, например, метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смеси. Растворитель для (со)полимеризации предпочтительно выбирают из насыщенных алифатических углеводородов.

Альтернативно, указанную (со)полимеризацию можно осуществлять, используя в качестве растворителя для (со)полимеризации тот же самый сопряженный диен (диены), который должен быть (со)полимеризован, в соответствии со способом, известным как "полимеризация в массе".

Как правило, концентрация сопряженного диена, который подлежит (со)полимеризации в указанном растворителе для (со)полимеризации, составляет от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 20 мас.%, по отношению к общей массе смеси сопряженного диена с инертным органическим растворителем.

Как правило, указанную (со)полимеризацию можно проводить при температуре от -70 до 100°C, предпочтительно от -20 до 80°C.

Что касается давления, то предпочтительно работать при давлении компонентов смеси, подлежащих (со)полимеризации.

Указанную (со)полимеризацию можно проводить как непрерывно, так и периодически.

Как было упомянуто выше, указанная процедура позволяет получать (со)полимеры сопряженных диенов, такие как, например, полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис-единицы (т.е. содержание 1,4-цис-единицы составляет >80%) или полиизопрен с варьируемым содержанием 1,4-цис-/3,4-единиц (т.е. содержание 1,4-цис-единицы находится от 30 до 60%, а содержание 3,4-единицы находится от 40 до 70%).

Чтобы лучше понять настоящее изобретение и реализовать его на практике, ниже приведены некоторые иллюстративные и неограничивающие примеры по изобретению.

Примеры

Реагенты и материалы

В приведенном ниже списке представлены реагенты и материалы, используемые в следующих примерах по изобретению, их возможная предварительная обработка, а также их производитель:

2,6-диизопропиланилин (Aldrich): используют как таковой;

2-пиридинкарбоксальдегид (Aldrich): используют как таковой;

2-ацетилпиридин (Aldrich): используют как таковой;

2-трет-бутиланилин (Aldrich): используют как таковой;

тетрахлорид титана, безводный (Aldrich): степень чистоты 99,9%, перегоняют перед использованием;

комплекс трихлорид титанатetraгидрофуран (1:3) [TiCl₃(ТГФ)₃] (Aldrich); используют как таковой;

n-бутиллитий (Aldrich): используют как таковой;

2,4-пентандион (Aldrich): используют как таковой;

анилин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;

2,4,6-триметиланилин (Aldrich): используют как таковой;

п-толуидин (Aldrich): используют как таковой;
 дихлорметан (Carlo Erba, RPE): используют как таковой;
 муравьиная кислота (Aldrich): используют как таковую;
 простой этиловый эфир (Aldrich): используют как таковой;
 сульфат натрия (Aldrich): используют как таковой;
 тетрагидрофуран (ТГФ) (Aldrich): используют как таковой;
 толуол (Fluka): степень чистоты >99,5%, кипятят с обратным холодильником над натрием (Na) в течение примерно 8 ч, затем перегоняют и хранят на молекулярных ситах в атмосфере азота;
 гексан (Aldrich): используют как таковой;
 гептан (Aldrich): чистота $\geq 99\%$, перегоняют над натрием (Na) в инертной атмосфере;
 бензол (Aldrich): используют как таковой;
 боргидрид натрия (Aldrich): используют как таковой;
 этилацетат (Aldrich): используют как таковой;
 1,3-бутадиен (Air Liquide): чистота $\geq 99,5\%$, выпаривают из контейнера перед каждым использованием, высушивают, пропуская его через насадочную колонку с молекулярным ситом, и конденсируют внутри реактора, который предварительно охлаждают до -20°C ;
 изопрен (Aldrich): чистота $\geq 99\%$, кипятят с обратным холодильником над гидридом кальция в течение 2 ч, затем перегоняют "из ловушки-в-ловушку" и хранят в атмосфере азота при 4°C ;
 метилалюмоксан (MAO) (раствор в толуоле с концентрацией 10 мас.%) (Aldrich): используют как таковой;
 метанол (Carlo Erba, RPE): используют как таковой или при необходимости обезвоживают дистилляцией над магнием (Mg);
 соляная кислота, 37%-ный водный раствор (Aldrich): используют как таковую;
 1,2-дихлорбензол (Aldrich): степень чистоты 99%, кипятят с обратным холодильником над гидридом кальция (CaH_2) в течение примерно 8 ч, затем перегоняют и хранят на молекулярных ситах в атмосфере азота;
 дихлорметан- d_2 (CD_2Cl_2) (Aldrich): используют как таковой;
 дейтерированный тетрахлорэтилен ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): используют как таковой;
 дейтерированный хлороформ (CDCl_3) (Acros): используют как таковой;
 гексаметилдисилоксан (HDMS) (Aldrich - "ЯМР чистый"): степень чистоты $\geq 99,5\%$, используют как таковой;
 тетраметилсилан (TMS) (Aldrich - "осч, ЯМР чистый"): степень чистоты $\geq 99,9\%$, используют как таковой.

Использованные методы анализа и классификации приведены ниже.

Элементный анализ.

а) Определение титана (Ti).

Для определения массового содержания титана (Ti) в азот-титановых комплексах по настоящему изобретению точно взвешенную аликвоту образца около 30-50 мг, работая в сухом боксе в токе азота, помещали в платиновый тигель объемом приблизительно 30 мл вместе с 1 мл смеси, состоящей из 40% фтористо-водородной кислоты (HF) (Aldrich), 0,25 мл 96% серной кислоты (H_2SO_4) (Aldrich) и 1 мл 70% азотной кислоты (HNO_3) (Aldrich). Затем тигель нагревали на плите, повышая температуру до тех пор, пока не появились белые пары серы (около 200°C). Полученную таким образом смесь охлаждали до комнатной температуры ($20-25^{\circ}\text{C}$) и добавляли 1 мл 70% азотной кислоты (HNO_3) (Aldrich), затем ее снова нагревали до появления белых паров. Так повторили еще два раза, и получили прозрачный, почти бесцветный раствор. Затем добавляли 1 мл 70% азотной кислоты (HNO_3) (Aldrich) и около 15 мл воды при охлаждении, после чего нагревали до 80°C в течение примерно 30 мин. Образец, полученный таким образом, разбавляли водой с чистотой Milli-Q до тех пор, пока он не стал весить приблизительно 50 г, затем его точно взвесили, чтобы получить раствор для инструментального аналитического определения, используя спектрометр Thermo Optek IRIS Advantage Duo ICP-OES (плазменный оптический эмиссионный спектрометр). Для сравнения использовали растворы с известной концентрацией. Для этой цели для каждого аналита была получена калибровочная кривая в интервале 0-10 ч./млн, калибровочные растворы готовили путем разбавления по массе сертифицированных растворов.

Затем раствор образца, приготовленный, как указано выше, снова разбавили по массе для получения раствора с концентрацией, близкой к контрольному раствору, перед проведением спектрофотометрического измерения. Все образцы готовили в двойных количествах. Результаты считались приемлемыми, если относительное отклонение значений отдельных повторных испытаний составляло не более чем 2% относительно их среднего значения.

Элементный анализ.

б) Определение хлора.

Для указанной цели образцы азот-титановых комплексов по настоящему изобретению в количестве около 30-50 мг точно взвесили в стеклянных стаканах объемом 100 мл в сухом боксе в токе азота. Доба-

вили 2 г карбоната натрия (Na_2CO_3) (Aldrich) и, вынув из сухого бокса, добавили 50 мл воды с чистотой Milli-Q. Довели до кипения на плите, перемешивая на магнитной мешалке в течение примерно 30 мин. Оставили охлаждаться, затем добавили разбавленную серную кислоту 1/5 (H_2SO_4) (Aldrich) до кислой реакции, после чего титровали 0,1н. раствором нитрата серебра (AgNO_3) (Aldrich) с помощью потенциометрического титратора.

с) Определение углерода, водорода и азота.

Определение углерода, водорода и азота в азот-титановых комплексах по настоящему изобретению, а также в лигандах, используемых для целей настоящего изобретения, проводили с помощью автоматического анализатора Carlo Erba Mod. 1106.

Спектры ^{13}C -ЯМР и ^1H -ЯМР.

Спектры ^{13}C -ЯМР и ^1H -ЯМР были записаны с помощью спектрометра ядерного магнитного резонанса Bruker Avance 400 с использованием дейтерированного тетрахлорэтилена ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) при 103°C и гексаметилдисилоксана (HDMS) в качестве внутреннего стандарта или с использованием дейтерированного хлороформа (CDCl_3) или дихлорметана- d_2 (CD_2Cl_2) при 25°C и тетраметилсилана (TMS) в качестве внутреннего стандарта.

Для этой цели использовали растворы полимера с концентрацией 10 мас.% по отношению к общей массе раствора полимера.

Микроструктуру полимеров (т.е. содержание (%) 1,4-цис-единицы в полибутадиене; содержание (%) 1,4-цис-единицы и 3,4-единицы в полиизопрене) определяли путем анализа вышеупомянутых спектров, используя опубликованную информацию в литературе Mochel, V.D. "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, Issue 4, p. 1009-1018.

ИК Фурье-спектры (твердое состояние - с нарушенным полным внутренним отражением (НПВО)).

ИК Фурье-НПВО спектры были записаны с помощью спектрофотометра Bruker IFS 48, оборудованного горизонтальным НПВО-соединением Thermo Spectra-Tech. Секция, в которую помещают анализируемые образцы, представляет собой аксессуар Fresnel ATR (Shelton, CT, USA), в котором используют кристаллы селенида циркония (ZrSe) с углом падения 45° в горизонтальном направлении.

ИК Фурье-спектры (твердое состояние - НПВО) азот-титановых комплексов, используемых в настоящем изобретении, были получены путем помещения образцов азот-титановых комплексов, подлежащих анализу, в указанную секцию.

ИК Фурье-спектры.

ИК Фурье-спектры были записаны с помощью спектрофотометров Thermo Nicolet Nexus 670 и Bruker IFS 48.

ИК Фурье-спектры полимеров были получены из полимерных пленок на таблетках бромида калия (KBr), причем пленки были получены путем осаждения анализируемого образца из горячего раствора в 1,2-дихлорбензоле. Концентрация анализируемых растворов полимера составляла 10 мас.% по отношению к общей массе раствора полимера.

Определение молекулярной массы.

Определение молекулярной массы (MW) полученных полимеров осуществляли с помощью ГПХ (гель-проникающая хроматография) при следующих условиях:

насос Agilent 1100;

детектор Agilent 1100 I.R.;

колонки PL Mixed-A;

растворитель/элюент: тетрагидрофуран (ТГФ);

скорость потока: 1 мл/мин;

температура: 25°C;

расчет молекулярной массы: универсальный метод калибровки.

Среднемассовая молекулярная масса (M_w) и индекс полидисперсности (ИПД), как сообщают, соответствуют отношению M_w/M_n (M_n = среднечисленная молекулярная масса).

Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС).

Газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) проводили с использованием одноквадрупольного масс-спектрометра Thermo ISQ. С этой целью анализируемые образцы лигандов, используемые для целей настоящего изобретения, растворяли в метиленхлориде (CH_2Cl_2), чтобы концентрация составляла 0,1 мг/мл, и анализировали с использованием указанного спектрометра в следующих условиях:

метод ионизации: электронная ионизация (ЭИ);

скорость изменения температуры при ГХ: 50°C в течение 2 мин, нагревание со скоростью 10°C/мин до 300°C;

температура форсунки: 300°C;

вводимый объем: 1,30 мкл;

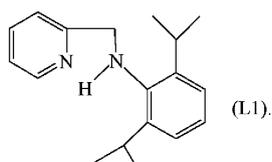
температура переходной линии: 280°C;

температура ионного источника: 250°C;

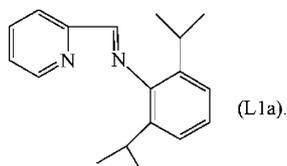
параметры квадрупольного сканирования: 35-500 а.е.м. при времени сканирования 0,2 с.

Пример 1.

Синтез лиганда, имеющего формулу (L1)



1.1. Синтез соединения, имеющего формулу (L1a)



В колбе объемом 500 мл, снабженной ловушкой Дина-Старка для азеотропного удаления воды, к раствору 2,6-диизопропиланилина (27,93 г, 157,5 ммоль) в дихлорметане (300 мл) добавили 2-пиридинкарбоксальдегид (16,86 г, 157,5 ммоль). Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 20 ч и затем сушили в вакууме, получая 41,7 г желтого твердого вещества (выход = 99%), которое соответствует соединению формулы (L1a).

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{18}H_{22}N_2$)): С: 81,14% (81,16%); Н: 8,33% (8,32%); N: 10,6% (10,52%).

1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ м.д.): 8,72 (д, 1H, PyH), 8,32 (с, 1H CH=N), 8,27 (д, 1H, PyH), 7,86 (т, 1H, PyH), 7,39 (м, 1H, PyH), 7,11-7,20 (м, 3H ArH), 3,00 (септ., 2H CHMe₂), 1,18 (д, 12H C(CH₃)₂).

1.2. Синтез лиганда, имеющего формулу (L1)

28 г (105,1 ммоль) соединения формулы (L1a), полученного, как описано выше, и 1800 мл безводного метанола загрузили в 2-литровый реактор, снабженный мешалкой; смесь охладил до 0°C и затем небольшими порциями добавили боргидрид натрия (70 г, 1850 ммоль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре всю ночь, затем добавили насыщенный солевой раствор и экстрагировали этилацетатом. Растворитель затем удалили путем дистилляции при пониженном давлении и полученный остаток очищали на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гексан/этилацетат в соотношении 9/1 (по объему)), а затем обработали холодным этиловым эфиром, получая 16,9 г кристаллического белого твердого вещества (выход = 60%), которое соответствует лиганду формулы (L1).

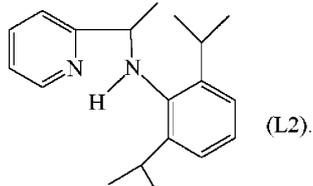
Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{18}H_{24}N_2$)): С: 80,49% (80,55%); Н: 8,99% (9,01%); N: 10,37% (10,44%).

ИК Фурье-спектр (твердое вещество - НПВО): 3309, 1588, 1570, 1493, 1463, 1435.

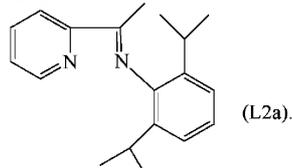
1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ ; м.д.): 8,61 (д, 1H, о-PyH), 7,66 (тд, 1H, PyH), 7,30 (д, 1H, PyH), 7,21 (м, 1H, PyH), 7,04-7,12 (м, 3H, ArH), 4,20 (с, 2H, CH₂), 4,10 (с, 1H, NH), 3,47 (м, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,42 (д, 12H, -CH(CH₃)₂).

ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 268; $[M-C_3H_7]^+ = m/z$ 225; $[M-C_6H_6N]^+ = m/z$ 176; m/z 93 C_6H_7N .

Пример 2. Синтез лиганда, имеющего формулу (L2)



2.1. Синтез соединения, имеющего формулу (L2a)



В колбе объемом 500 мл к раствору 2,6-диизопропиланилина (13,3 г, 75 ммоль) в метаноле (300 мл) добавили 2-ацетилпиридин (9,1 г, 75 ммоль); полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. Полученный осадок отфильтровали и затем сушили в вакууме, получая 14 г желтого кристаллического порошка (выход = 67%), который соответствует соединению формулы (L2a).

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{19}H_{24}N_2$)): С: 81,37% (81,38%); Н: 8,64% (8,63%); N: 10,01% (9,99%).

1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ м.д.) 8,69 (д, 1H, PyH), 8,38 (д, 1H, PyH), 7,82 (т, 1H, PyH), 7,39 (м, 1H, PyH), 7,11-

7,20 (м, 3H, ArH), 2,75 (м, 2H, CHMe₂), 2,21 (с, 3H, N=CH-Me), 1,15 (д, 12H, CH(CH₃)₂).

2.2. Синтез лиганда, имеющего формулу (L2).

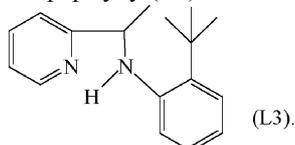
24 г (85 ммоль) соединения формулы (L2a), полученного, как описано выше, и 900 мл безводного метанола загрузили в 2-литровый реактор, снабженный мешалкой; смесь охладили до 0°C и затем добавляли боргидрид натрия (48,6 г, 1285 ммоль) небольшими порциями. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре всю ночь, затем добавили насыщенный солевой раствор и экстрагировали этилацетатом. Растворитель затем удалили путем дистилляции при пониженном давлении и полученный остаток очищали элюированием на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гексан/этилацетат в соотношении 9/1 (по объему)), а затем обработали холодным этиловым эфиром, получая 11 г кристаллического белого твердого вещества (выход = 46%), которое соответствует лиганду формулы (L2).

Элементный анализ (определено (рассчитано для C₁₉H₂₆N₂)): C: 81,03% (80,80%); H: 9,42% (9,28%); N: 10,01% (9,92%).

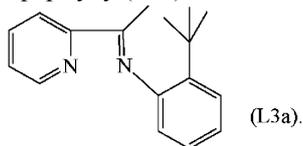
ГХ-МС: M⁺ = m/z 282; [M-C₃H₇]⁺ = m/z 239; [M-C₇H₈N]⁺ = m/z 176; [M-C₁₂H₁₈N]⁺ = m/z 106.

¹H-ЯМР (CDCl₃, δ м.д.): 8,64 (д, 1H, НРy), 7,53 (дт, 1H, НРy), 7,2 (д, 1H, НРy), 7,00-7,12 (м, 1H, НРy; м, 3H, ArH), 4,0-4,2 (м, 1H, NCH(CH₃), m, 1H, NH), 3,30 (септ. 2H, -CH(CH₃)₂), 1,55 (д, 3H, -NCH(CH₃)), 1,10 (с, 12H, -CH(CH₃)₂).

Пример 3. Синтез лиганда, имеющего формулу (L3)



3.1. Синтез соединения, имеющего формулу (L3a)



В колбе объемом 500 мл к раствору 2-трет-бутиланилина (15,89 г, 106,5 ммоль) в метаноле (300 мл) добавили 2-ацетилпиридин (12,9 г, 106,5 ммоль); полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. Растворитель затем удалили выпариванием и полученный остаток кристаллизовали метанолом, получая 20 г желтого кристаллического порошка (выход = 75%), которое соответствует соединению формулы (L3a).

Элементный анализ (определено (рассчитано для C₁₇H₂₀N₂)): C: 81,17% (80,91%); H: 8,14% (7,99%); N: 10,91% (11,10%).

3.2. Синтез лиганда, имеющего формулу (L3).

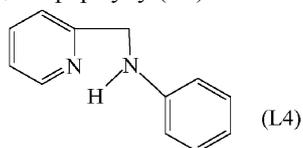
28 г (111 ммоль) соединения формулы (L3a), полученного, как описано выше, и 800 мл безводного метанола загрузили в 2-литровый реактор, снабженный мешалкой; смесь охладили до 0°C и затем добавляли боргидрид натрия (38 г, 1004 ммоль) небольшими порциями. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре всю ночь, затем добавили насыщенный солевой раствор и экстрагировали этилацетатом. Растворитель затем удалили путем дистилляции при пониженном давлении и полученный остаток очищали элюированием на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гексан/этилацетат в соотношении 9/1 (по объему)), а затем обработали холодным этиловым эфиром, получая 11 г кристаллического белого твердого вещества (выход = 39%), которое соответствует лиганду формулы (L3).

Элементный анализ (определено (рассчитано для C₁₇H₂₂N₂)): C: 80,00% (80,27%); H: 9,12% (8,72%); N: 11,31% (11,01%).

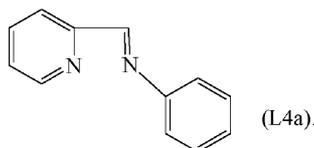
ГХ-МС: M⁺ = m/z 254; [M-CH₃]⁺ = m/z 239; [M-C₄H₉]⁺ = m/z 197; m/z = 183; m/z 132 C₇H₁₀N₂; [M-C₁₀H₁₄N]⁺ = m/z 106; [M-C₁₂H₁₈N]⁺ = m/z 78.

¹H-ЯМР (CDCl₃, δ м.д.): 8,64 (д, 1H, НРy), 7,7 (тд, 1H, РyH), 7,36 (д, 1H, НРy), 7,25 (д, 1H, ArH) 7,18 (тд, 1H, РyH), 6,98 (тд, 1H, РyH), 6,98 (тд, 1H, РyH), 6,48 (д, 1H, РyH), 5,0 (широкий с, 1H, NH), 4,7 (кв, 1H, NCH(CH₃)), 1,57 (д, 3H, -NCH(CH₃)), 1,5 (с, 9H, -C(CH₃)₃).

Пример 4. Синтез лиганда, имеющего формулу (L4)



4.1. Синтез соединения, имеющего формулу (L4a)



В колбе объемом 500 мл к раствору анилина (26,1 г, 280 ммоль) в метаноле (250 мл) добавили 2-пиридинкарбоксальдегид (30 г, 280 ммоль) и несколько капель муравьиной кислоты; полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем полученную смесь сушили в вакууме и полученный остаток очищали элюированием на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гептан/этилацетат в соотношении 99/1 (по объему)), получая 38 г светло-желтого твердого вещества (выход = 74,5%), которое соответствует соединению формулы (L4a).

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{12}H_{10}N_2$)): C: 80,00% (79,10%); H: 5,83% (5,53%); N: 15,71% (15,37%).

1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ м.д.) 8,70 (д, 1H, H_{Py}), 8,59 (с, 1H CH=N), 8,19 (д, 1H, H_{Py}), 7,77 (дт, 1H, H_{Py}), 7,23-7,42 (м, 1H, H_{Py}; м, 5H, Ar).

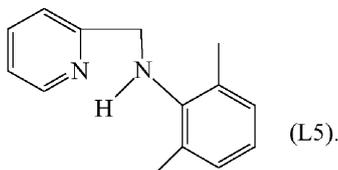
4.2. Синтез лиганда, имеющего формулу (L4).

13 г (71,3 ммоль) соединения формулы (L4a), полученного, как описано выше, и 700 мл безводного метанола загрузили в 2-литровый реактор, снабженный мешалкой; смесь охладил до 0°C и затем добавляли боргидрид натрия (40 г, 1057 ммоль) небольшими порциями. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре всю ночь, затем добавили насыщенный солевой раствор и экстрагировали этилацетатом. Растворитель затем удалили путем дистилляции при пониженном давлении и полученный остаток очищали элюированием на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гексан/этилацетат в соотношении 9/1 (по объему)), а затем обработали холодным этиловым эфиром, получая 9,12 г кристаллического белого твердого вещества (выход = 69,5%), которое соответствует лиганду формулы (L4).

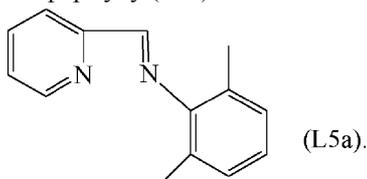
ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 184; $[M-C_6H_6N]^+ = m/z$ 106; $[M-C_7H_7N_2]^+ = m/z$ 77.

1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ м.д.): 8,60 (дд, 1H, PyH), 7,64 (м, 1H, PyH), 7,35 (д, 1H, PyH), 7,22 - 7,17 (м, 1H, Py, 2H, ArH), 6,75 (дт, 1H, ArH), 6,69 (д, 2H, ArH), 4,8 (с, 1H, NH), 4,48 (с, 2H, Py-CH₂N).

Пример 5. Синтез лиганда, имеющего формулу (L5)



5.1. Синтез соединения, имеющего формулу (L5a)



В колбе объемом 500 мл к раствору 2,6-диметиланилина (31 г, 250 ммоль) в метаноле (250 мл) добавили 2-пиридинкарбоксальдегид (26,8 г, 250 ммоль) и несколько капель муравьиной кислоты; полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем полученную смесь сушили над сульфатом натрия, отфильтровали и растворитель удаляли выпариванием в вакууме; полученный остаток промыли холодным метанолом, получая 47 г оранжевого твердого вещества (выход = 89%), которое соответствует соединению формулы (L5a).

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{14}H_{14}N_2$)): C: 80,00% (79,97%); H: 6,81% (6,71%); N: 13,71% (13,32%).

1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ м.д.): 8,70 (д, 1H, H_{Py}), 8,33 (с, 1H, CH=N), 8,23 (д, 1H, H_{Py}), 7,82 (дт, 1H, H_{Py}), 7,38 (дд, 1H, H_{Py}), 6,91-7,15 (м, 5H, Ar), 2,16 (с, 6H, Ar-CH₃).

5.2. Синтез лиганда, имеющего формулу (L5).

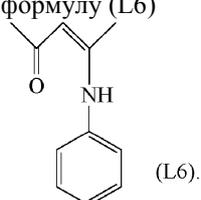
18 г (85,6 ммоль) соединения формулы (L5a), полученного, как описано выше, и 800 мл безводного метанола загрузили в 2-литровый реактор, снабженный мешалкой; смесь охладил до 0°C и затем добавляли боргидрид натрия (24 г, 634 ммоль) небольшими порциями. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре всю ночь, затем добавили насыщенный солевой раствор и экстрагировали этилацетатом. Растворитель затем удалили путем дистилляции при пониженном давлении и полученный остаток очищали элюированием на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гексан/этилацетат в соотношении 9/1 (по объему)), а затем обработали холодным этиловым эфиром, получая 9,15 г кристаллического белого твердого вещества (выход = 50,4%), которое соответствует лиганду фор-

мулы (L5).

ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 212; $[M-C_6H_6N]^+ = m/z$ 120.

1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ м.д.): 8,63 (д, 1H, PyH), 7,65 (дт, 1H, PyH), 7,27 (д, 1H, PyH), 7,20 (дд, 1H, PyH), 7,02 (д, 2H, ArH), 6,85 (м, 1H, ArH), 4,4 (широкий с, 1H, NH), 4,31 (с, 2H, Py-CH₂N), 2,35 (с, 6H, ArCH₃).

Пример 6. Синтез лиганда, имеющего формулу (L6)



В колбу объемом 500 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка для азеотропного удаления воды, поместили 5 г (50 ммоль) 2,4-пентандиона, 100 мл метанола, несколько капель муравьиной кислоты и 4,66 г (50 ммоль) анилина; полученную смесь нагревали до 85°C в течение 4 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали через пористый фильтр и полученный фильтрат упарили в вакууме, получая твердый продукт. Указанный твердый продукт растворили в этиловом эфире (40 мл) и выдерживали в холодильнике в течение 24 ч, получая осадок. Полученный осадок отфильтровали и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 7 г твердого беловатого продукта (выход = 80%), имеющего формулу (L6).

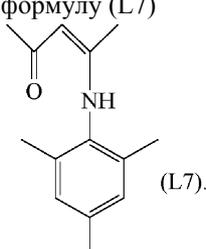
Элементный анализ (определено (рассчитано для C₁₁H₁₃NO)): C: 75,20% (75,40%); H: 7,50% (7,48%); N: 8,00% (7,99%).

ИК Фурье-спектр (твердое вещество, НПВО, см⁻¹): 1590; 1571.

1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ м.д.): 12,49 (с, 1H, NH), 8,27 (д, 1H, PyH), 7,34-7,28 (м, 2H, ArH), 7,19-7,15 (м, 1H, ArH), 7,10-7,08 (м, 2H, ArH), 5,18 (с, 1H CH), 2,09 (с, 3H, CH₃), 1,97 (с, 3H, CH₃).

ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 175.

Пример 7. Синтез лиганда, имеющего формулу (L7)



В колбу объемом 500 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка для азеотропного удаления воды, поместили 5 г (50 ммоль) 2,4-пентандиона, 75 мл бензола, несколько капель соляной кислоты и 6,76 г (50 ммоль) 2,4,6-триметиланилина; полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали через пористый фильтр и полученный фильтрат упарили в вакууме, получая твердый продукт. Указанный твердый продукт растворили в этиловом эфире (10 мл) и выдерживали в холодильнике в течение 24 ч, получая осадок. Полученный осадок отфильтровали и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 4,8 г твердого светло-желтого продукта (выход = 44%), имеющего формулу (L7).

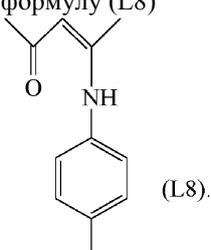
Элементный анализ (определено (рассчитано для C₁₄H₁₉NO)): C: 77,40% (77,38%); H: 9,00% (8,81%); N: 6,32% (6,45%).

ИК Фурье-спектр (твердое вещество, НПВО, см⁻¹): 1606; 1567.

1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ м.д.): 1,61 (с, 3H CH₃CN), 2,05 (с, 3H CH₃CO), 2,18 (с, 6H 2-C₆H₂CH₃), 2,28 (с, 3H 4-C₆H₂CH₃), 5,21 (с, 1H CH), 6,92 (с, 2H C₆H₂), 11,82 (с, 1H NH).

ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 217.

Пример 8. Синтез лиганда, имеющего формулу (L8)



В колбу объемом 500 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка для азеотропного удаления воды, поместили 5 г (50 ммоль) 2,4-пентандиона, 75 мл бензола, несколько капель соляной кислоты и 5,35 г (50 ммоль) п-толуидина; полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали через пористый фильтр и полученный филь-

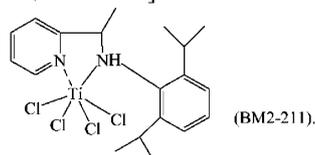
трат упарили в вакууме, получая твердый продукт. Указанный твердый продукт растворили в этиловом эфире (10 мл) и выдерживали в холодильнике в течение 24 ч, получая осадок. Полученный осадок отфильтровали и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 5,7 г твердого белого продукта (выход = 60%), имеющего формулу (L8).

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{12}H_{15}NO$)): С: 76,13% (76,16%); Н: 7,87% (7,99%); N: 7,36% (7,40%).

1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ м.д.): 1,93 (с, 3H, CH_3), 2,05 (с, 3H, CH_3), 2,31 (с, 3H, CH_3), 5,15 (с, 1H, CH), 6,98 (д, 2H, Ph), 7,13 (д, 2H, Ph), 12,38 (с, 1H, NH).

ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 189.

Пример 9. Синтез $TiCl_4(L2)$ [образец BM2-211]



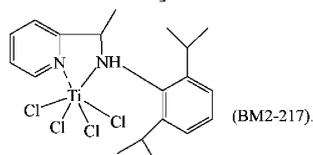
3,6 мл 0,5 М раствора тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в гептане (1,8 ммоль) добавили по каплям к раствору 0,5 г лиганда, имеющего формулу (L2) (1,8 ммоль), полученного, как описано в примере 2, в гептане (15 мл) в колбе с отводом объемом 100 мл; сразу же происходило образование оранжевого твердого вещества. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×2 мл) и сушили при пониженном давлении при комнатной температуре, получая 0,76 г (выход = 89%) оранжевого микрокристаллического твердого продукта, соответствующего комплексу $TiCl_4(L2)$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{19}H_{26}Cl_4N_2Ti$)): С: 48,00% (48,34%); Н: 5,48% (5,55%); N: 5,75% (5,93%); Ti: 9,64% (10,14%); Cl: 29,01% (30,04%).

На фиг. 1 показан ИК Фурье-спектр (твердое состояние - НПВО) полученного комплекса $TiCl_4(L2)$.

На фиг. 2 показан 1H -ЯМР спектр полученного комплекса $TiCl_4(L2)$.

Пример 10. Синтез $TiCl_4(L1)$ [образец BM2-217]



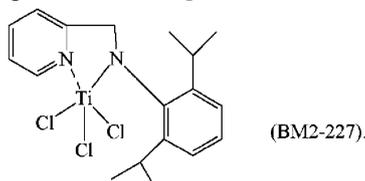
3,8 мл 0,5 М раствора тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в гептане (1,9 ммоль) добавили по каплям к раствору 0,5 г лиганда, имеющего формулу (L1) (1,9 ммоль), полученного, как описано в примере 1, в гептане (20 мл) в колбе с отводом объемом 100 мл; сразу же происходило образование оранжевого твердого вещества. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×2 мл) и сушили при пониженном давлении при комнатной температуре, получая 0,76 г (выход = 87%) оранжевого микрокристаллического твердого продукта, соответствующего комплексу $TiCl_4(L1)$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{18}H_{24}Cl_4N_2Ti$)): С: 47,12% (47,20%); Н: 5,15% (5,28%); N: 5,97% (6,12%); Ti: 9,84% (10,45%); Cl: 29,76% (30,96%).

На фиг. 3 показан ИК Фурье-спектр (твердое состояние - НПВО) полученного комплекса $TiCl_4(L1)$.

На фиг. 4 показан 1H -ЯМР спектр полученного комплекса $TiCl_4(L1)$.

Пример 11. Синтез $TiCl_3(L1)$ [образец BM2-227]

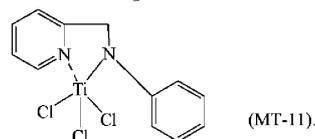


1,5 мл 0,5 М раствора тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в гептане (0,75 ммоль) добавили к раствору 0,2 г лиганда, имеющего формулу (L1) (0,74 ммоль), полученного, как описано в примере 1, в гептане (30 мл) в колбе с отводом объемом 50 мл; полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, а затем кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гептаном (2×2 мл) и сушили при пониженном давлении при комнатной температуре, получая 0,29 г (выход = 83%) желтого микрокристаллического твердого продукта, соответствующего комплексу $TiCl_3(L1)$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{18}H_{23}Cl_3N_2Ti$)): С: 51,12% (51,28%); Н: 5,35% (5,50%); N: 6,40% (6,64%); Ti: 10,84% (11,35%); Cl: 24,12% (25,23%).

На фиг. 5 показан ИК Фурье-спектр (твердое состояние - НПВО) полученного комплекса $TiCl_3(L1)$.

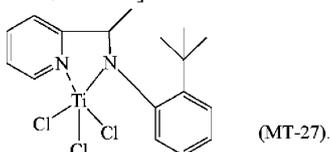
На фиг. 6 показан ^1H -ЯМР спектр полученного комплекса $\text{TiCl}_4(\text{L1})$.
Пример 12. Синтез $\text{TiCl}_3(\text{L4})$ [образец МТ-11]



1,37 мл 0,8 М раствора тетрахлорида титана (TiCl_4) в гептане (1,10 ммоль) добавили по каплям к раствору 0,2 г лиганда, имеющего формулу (L4) (1,16 ммоль), полученного, как описано в примере 4, в гептане (20 мл) в колбе с отводом объемом 100 мл; сразу же происходило образование пурпурного твердого вещества. Смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 3 ч, а затем охладили до комнатной температуры, получая бежевую суспензию. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×3 мл) и сушили при пониженном давлении при комнатной температуре, получая 0,18 г (выход = 48%) бежевого микрокристаллического твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{TiCl}_3(\text{L4})$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ti}$): C: 42,73% (42,71%), H: 3,32% (3,29%), N: 8,27% (8,30%), Ti: 13,52% (14,18%), Cl: 30,97% (31,52%).

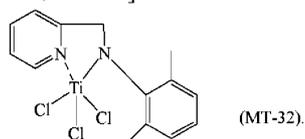
На фиг. 7 показан ИК Фурье-спектр (твердое состояние - НПВО) полученного комплекса $\text{TiCl}_3(\text{L4})$.
Пример 13. Синтез $\text{TiCl}_3(\text{L3})$ [образец МТ-27]



1,09 мл 0,8 М раствора тетрахлорида титана (TiCl_4) в гептане (0,872 ммоль) добавили по каплям к раствору 0,2 г лиганда, имеющего формулу (L3) (0,786 ммоль), полученного, как описано в примере 3, в гептане (20 мл) в колбе с отводом объемом 100 мл; сразу же происходило образование оранжевого твердого вещества. Смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 3 ч, а затем охладили до комнатной температуры, получая оранжевую суспензию. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×3 мл) и сушили при пониженном давлении при комнатной температуре, получая 0,18 г (выход = 56%) оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{TiCl}_3(\text{L3})$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ti}$): C: 49,91% (50,09%); H: 5,00% (5,19%); N: 6,66% (6,87%); Ti: 10,95% (11,74%); Cl: 25,21% (26,09%).

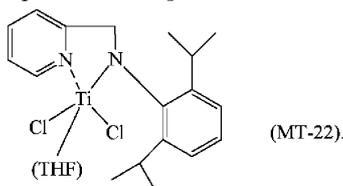
Пример 14. Синтез $\text{TiCl}_3(\text{L5})$ [образец МТ-32]



1,0 мл 0,8 М раствора тетрахлорида титана (TiCl_4) в гептане (0,80 ммоль) добавили по каплям к раствору 0,167 г лиганда, имеющего формулу (L5) (0,787 ммоль), полученного, как описано в примере 5, в гептане (20 мл) в колбе с отводом объемом 100 мл; сразу же происходило образование оранжевого твердого вещества. Смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 3 ч, а затем охладили до комнатной температуры, получая коричневую суспензию. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×3 мл) и сушили при пониженном давлении при комнатной температуре, получая 0,27 г (выход = 94%) коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{TiCl}_3(\text{L5})$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ti}$): C: 45,33% (46,00%); H: 3,90% (4,14%); N: 7,45% (7,66%); Ti: 12,45% (13,10%); Cl: 28,32% (29,10%).

Пример 15. Синтез $\text{TiCl}_2(\text{ТГФ})$ [образец МТ-22]

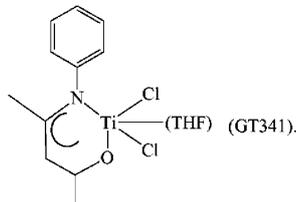


0,307 г комплекса трихлорид титанатetraгидрофуран (1:3) [$\text{TiCl}_3(\text{ТГФ})_3$] (0,829 ммоль) добавили по каплям к раствору 0,222 г лиганда, имеющего формулу (L1) (0,827 ммоль), полученного, как описано в примере 1, в толуоле (20 мл) в колбе с отводом объемом 100 мл; сразу же происходило образование темно-зеленой суспензии. Смесь кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 3 ч, а

затем охладили до комнатной температуры, получая коричневую суспензию. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×3 мл) и сушили при пониженном давлении при комнатной температуре, получая 0,19 г (выход = 59%) коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $TiCl_2(ТГФ)(L5)$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{18}H_{23}Cl_2N_2Ti$): C: 55,37% (55,98%); H: 5,75% (6,00%); N: 7,00% (7,25%); Ti: 12,02% (12,40%); Cl: 18,97% (18,36%).

Пример 16. Синтез $TiCl_2(ТГФ)(L6)$ [образец GT-341]

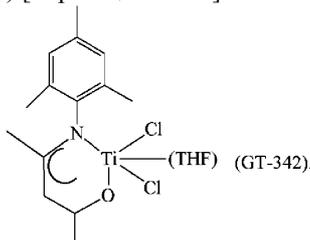


1,7 мл 1,6 М раствора н-бутиллития в гексане (2,72 ммоль) добавили по каплям при $-78^{\circ}C$ к суспензии 0,471 г лиганда, имеющего формулу (L6) (2,69 ммоль), полученного, как описано в примере 6, в толуоле (20 мл) в колбе с отводом объемом 50 мл, получая желтую смесь. Смесь довели до комнатной температуры и перемешивали при указанной температуре в течение 5 ч. Затем добавили 0,991 г комплекса трихлорид титанатetraгидрофуран (1:3) $[TiCl_3(ТГФ)_3]$ (2,67 ммоль); полученную суспензию оставили реагировать при перемешивании в течение 15 ч при комнатной температуре. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×5 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 0,738 г (выход = 82%) твердого вещества темно-коричневого цвета, соответствующего комплексу $TiCl_2(ТГФ)(L6)$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{11}H_{12}Cl_2NOTi$): C: 50,00% (49,35%); H: 5,25% (5,52%); N: 3,70% (3,84%); Ti: 13,78% (13,1%); Cl: 19,91% (19,42%).

На фиг. 8 показан ИК Фурье-спектр (твердое состояние - НПВО) полученного комплекса $TiCl_2(ТГФ)(L6)$.

Пример 17. Синтез $TiCl_2(ТГФ)(L7)$ [образец GT-342]

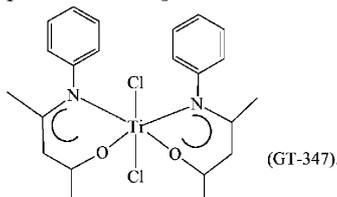


1,6 мл раствора 1,6 М н-бутиллития в гексане (2,56 ммоль) добавили по каплям при $-78^{\circ}C$ к суспензии 0,561 г лиганда, имеющего формулу (L7) (2,58 ммоль), полученного, как описано в примере 7, в толуоле (20 мл) в колбе с отводом объемом 50 мл, получая желтую смесь. Смесь довели до комнатной температуры и перемешивали при указанной температуре в течение 5 ч. Затем добавили 0,955 г комплекса трихлорид титанатetraгидрофуран (1:3) $[TiCl_3(ТГФ)_3]$ (2,58 ммоль); полученную суспензию оставили реагировать при перемешивании в течение 15 ч при комнатной температуре. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×5 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 0,873 г (выход = 89%) твердого вещества темно-коричневого цвета, соответствующего комплексу $TiCl_2(ТГФ)(L7)$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{14}H_{18}Cl_2NOTi$): C: 52,04% (53,09%); H: 6,01% (6,44%); N: 3,05% (3,44%); Ti: 10,84% (11,76%); Cl: 17,87% (17,41%).

На фиг. 9 показан ИК Фурье-спектр (твердое состояние - НПВО) полученного комплекса $TiCl_2(ТГФ)(L7)$.

Пример 18. Синтез $TiCl_2(L6)_2$ [образец GT-347]



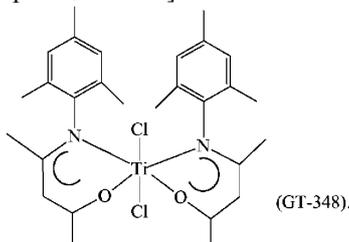
2,0 мл 1,6 М раствора н-бутиллития в гексане (3,20 ммоль) добавили по каплям при $-78^{\circ}C$ к суспензии 0,563 г лиганда, имеющего формулу (L6) (3,21 ммоль) полученного, как описано в примере 1, в гептане (20 мл) в колбе с отводом объемом 50 мл, получая желтую смесь. Смесь довели до комнатной температуры и перемешивали при указанной температуре в течение 5 ч. Затем добавили по каплям 3,1 мл 0,51 М раствора тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в гептане (1,58 ммоль) при $0^{\circ}C$: полученную суспензию ос-

тавили реагировать при перемешивании в течение 15 ч при комнатной температуре. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×5 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 0,732 г (выход = 90%) твердого вещества темно-коричневого цвета, соответствующего комплексу $TiCl_2(L6)_2$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{22}H_{24}Cl_4NOTi$): C: 56,95% (56,56%); H: 5,25% (5,18%); N: 5,90% (6,00%); Ti: 10,45% (10,25%); Cl: 15,87% (15,18%).

На фиг. 10 показан ИК Фурье-спектр (твердое состояние - НПВО) полученного комплекса $TiCl_2(L6)_2$.

Пример 19. Синтез $TiCl_2(L7)_2$ [образец GT-348]



2,0 мл 1,6 М раствора н-бутиллития в гексане (3,20 ммоль) добавили по каплям при $-78^\circ C$ к суспензии 0,696 г лиганда, имеющего формулу (L7) (3,20 ммоль), полученного, как описано в примере 7, в гептане (20 мл) в колбе с отводом объемом 50 мл, получая желтую смесь. Смесь довели до комнатной температуры и перемешивали при указанной температуре в течение 5 ч. Затем добавили по каплям 3,1 мл 0,51 М раствора тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в гептане (1,58 ммоль) при $0^\circ C$; полученную суспензию оставили реагировать при перемешивании в течение 15 ч при комнатной температуре. Полученное твердое вещество отфильтровали, промыли гексаном (2×5 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 0,743 г (выход = 74%) твердого вещества темно-коричневого цвета, соответствующего комплексу $TiCl_2(L7)_2$.

Элементный анализ (определено (рассчитано для $C_{28}H_{38}Cl_4NOTi$): C: 59,00% (60,99%); H: 6,0% (6,58%); N: 4,99% (5,08%); Ti: 7,99% (8,68%); Cl: 12,74% (12,86%).

На фиг. 11 показан ИК Фурье-спектр (твердое состояние - НПВО) полученного комплекса $TiCl_2(L7)_2$.

Пример 20 (GL-960).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при $-20^\circ C$ в 25-мл пробирке. Затем добавили 7,5 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до $20^\circ C$. Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_4(L2)$ [образец VM2-211] (2,18 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,36 мг), полученный, как описано в примере 9. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при $20^\circ C$ в течение 60 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,270 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 82,2%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 12 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

Пример 21 (GL-981).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при $-20^\circ C$ в 25-мл пробирке. Затем добавили 7,4 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до $20^\circ C$. Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_3(L1)$ [образец VM2-227] (2,32 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,64 мг), полученный, как описано в примере 11. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при $20^\circ C$ в течение 7 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,601 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 82,5%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 13 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

На фиг. 14 показана ГПХ диаграмма полученного полибутадиена.

На фиг. 15 показаны спектры 1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полибутадиена.

Пример 22 (G1109).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при $-20^\circ C$ в 25-мл пробирке. Затем добавили 8,02 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до $20^\circ C$. Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_3(L4)$ [образец MT-11] (1,68 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль,

что равно примерно 3,36 мг), полученный, как описано в примере 12. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 65 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,719 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 87,1%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 16 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

Пример 23 (G1108).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при -20°C в 25-мл пробирке. Затем добавили 7,66 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C. Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_3(L3)$ [образец МТ-27] (2,04 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,08 мг), полученный, как описано в примере 12. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 135 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,562 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 81,2%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 17 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

Пример 24 (G1084).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при -20°C в 25-мл пробирке. Затем добавили 7,88 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C. Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_3(L5)$ [образец МТ-32] (1,82 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,64 мг), полученный, как описано в примере 14. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 7 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,424 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 84,1%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 18 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

На фиг. 19 показана ГПХ диаграмма полученного полибутадиена.

Пример 25 (G1085).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при -20°C в 25-мл пробирке. Затем добавили 7,8 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C. Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_2(TGF)(L1)$ [образец МТ-22] (1,89 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,78 мг), полученный, как описано в примере 15. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 5 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 84,4%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 20 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

Пример 26 (IP2).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при -20°C в 25-мл пробирке. Затем добавили 7,8 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C. Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_2(TGF)(L6)$ [образец GT-341] (1,68 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,36 мг), полученный, как описано в примере 16. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 1080 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,294 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 81,1%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 21 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

На фиг. 22 показана ГПХ диаграмма полученного полибутадиена.

Пример 27 (IP3).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при -20°C в 25-мл пробирке. Затем добавили 7,8 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $\text{TiCl}_2(\text{TGF})(\text{L7})$ [образец GT-342] (1,89 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,78 мг), полученный, как описано в примере 17. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 1080 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,379 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 82,2%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 23 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

На фиг. 24 показана ГПХ диаграмма полученного полибутадиена.

На фиг. 25 показаны спектры ^1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полибутадиена.

Пример 28 (IP4).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при -20°C в 25-мл пробирке. Затем добавили 7,0 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $\text{TiCl}_2(\text{L6})_2$ [образец GT-347] (2,76 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 5,52 мг), полученный, как описано в примере 18. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 1350 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,239 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 86,0%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 26 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

Пример 29 (IP7).

2 мл (примерно 1,4 г) 1,3-бутадиена сконденсировали при -20°C в 25-мл пробирке. Затем добавили 6,5 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $\text{TiCl}_2(\text{L7})_2$ [образец GT-348] (3,19 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 6,38 мг), полученный, как описано в примере 19. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 3900 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,252 г полибутадиена с преобладанием 1,4-цис-структуры, содержание 1,4-цис-единицы составляет 85,3%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 27 показан ИК Фурье-спектр полученного полибутадиена.

Пример 30 (GR001).

2 мл (примерно 1,36 г) изопрена поместили в 25-мл пробирку. Затем добавили 7,5 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $\text{TiCl}_4(\text{L2})$ [образец BM2-211] (2,18 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,36 мг), полученный, как описано в примере 9. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 300 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,289 г полиизопрена со смешанной структурой, содержание 1,4-цис-единицы составляет 57,1%, а содержание 3,4-единицы составляет 42,9%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

Пример 31 (GR002).

2 мл (примерно 1,36 г) изопрена поместили в 25-мл пробирку. Затем добавили 7,4 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $\text{TiCl}_3(\text{L1})$ [образец BM2-227] (2,32 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,64 мг), полученный, как описано в примере 11. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 30 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл мета-

нольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,757 г полиизопрена со смешанной структурой, содержание 1,4-цис-единицы составляет 56,5%, а содержание 3,4-единицы составляет 43,5%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

Пример 32 (G1113).

2 мл (примерно 1,36 г) изопрена поместили в 25-мл пробирку. Затем добавили 8,02 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C. Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_3(L4)$ [образец МТ-11] (1,68 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,36 мг), полученный, как описано в примере 12. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 100 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,214 г полиизопрена со смешанной структурой, содержание 1,4-цис-единицы составляет 55,2%, а содержание 3,4-единицы составляет 44,8%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 28 показан ИК Фурье-спектр полученного полиизопрена.

На фиг. 29 показана ГПХ диаграмма полученного полиизопрена.

Пример 33 (G1114).

2 мл (примерно 1,36 г) изопрена поместили в 25-мл пробирку. Затем добавили 8,02 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C. Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_3(L3)$ [образец МТ-27] (2,04 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,08 мг), полученный, как описано в примере 13. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 200 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,197 г полиизопрена со смешанной структурой, содержание 1,4-цис-единицы составляет 55,9%, а содержание 3,4-единицы составляет 44,1%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 30 показан ИК Фурье-спектр полученного полиизопрена.

На фиг. 31 показана ГПХ диаграмма полученного полиизопрена.

Пример 34 (IP26).

2 мл (примерно 1,36 г) изопрена поместили в 25-мл пробирку. Затем добавили 7,9 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C. Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_3(L5)$ [образец МТ-32] (1,83 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,66 мг), полученный, как описано в примере 14. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 150 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,811 г полиизопрена со смешанной структурой, содержание 1,4-цис-единицы составляет 31,5%, а содержание 3,4-единицы составляет 68,5%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 32 показан ИК Фурье-спектр полученного полиизопрена. На фиг. 33 показана ГПХ диаграмма полученного полиизопрена. На фиг. 34 показаны спектры 1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полиизопрена.

Пример 35 (G1089).

2 мл (примерно 1,36 г) изопрена поместили в 25-мл пробирку. Затем добавили 7,77 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора довели до 20°C. Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а затем комплекс $TiCl_2(TГФ)(L1)$ [образец МТ-22] (1,89 мл суспензии в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,78 мг), полученный, как описано в примере 15. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 20°C в течение 165 мин. Полимеризацию затем остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали добавлением 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,050 г полиизопрена со смешанной структурой, содержание 1,4-цис-единицы составляет 39,4%, а содержание 3,4-единицы составляет 61,6%; дополнительные данные по процедуре и характеристики полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 35 показан ИК Фурье-спектр полученного полиизопрена.

На фиг. 36 показана ГПХ диаграмма полученного полиизопрена.

На фиг. 37 показан спектр ^1H -ЯМР полученного полиизопрена.

Таблица 1

Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием каталитических систем, включающих комплексы титана

Пример	Время (мин)	Выход (г)	Конверсия (%)	1,4-цис (%)	M_w (г x моль $^{-1}$)	M_w/M_n
20	60	0,270	19,3	82,2	285700	2,1
21	7	0,601	42,9	82,5	314600	2,0
22	65	0,719	51,4	87,1	305400	2,0
23	135	0,562	40,1	81,2	535800	1,9
24	7	0,424	30,3	84,1	654771	1,8
25	5	1,4	100	84,4	745300	2,1
26	1080	0,294	21	81,1	81200	1,8
27	1080	0,379	27	82,2	111600	2,0
28	1350	0,239	17	86,0	43800	1,9
29	3900	0,252	18	85,3	57900	1,7

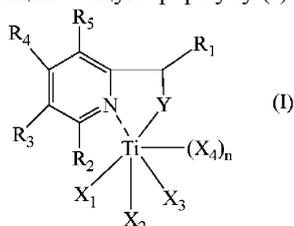
Таблица 2

Полимеризация изопрена с использованием каталитических систем, включающих комплексы титана

Пример	Время (мин)	Выход (г)	Конверсия (%)	1,4-цис/3,4 (%)	M_w (г x моль $^{-1}$)	M_w/M_n
30	300	0,289	21,3	57,1/42,9	248500	2,2
31	30	0,757	55,7	56,5/43,5	267600	2,1
32	100	0,214	15,7	55,2/44,8	453800	2,4
33	200	0,197	14,5	55,9/44,1	497100	2,0
34	150	0,811	59,6	31,5/68,5	351200	2,8
35	165	1,05	77,9	39,4/61,6	575643	2,0

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I)



где R_1 представляет собой атом водорода или выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп, C_3 - C_{30} циклоалкильных групп, C_6 - C_{20} арильных групп;

R_2 , R_3 , R_4 и R_5 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом водорода или выбраны из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп, C_3 - C_{30} циклоалкильных групп, C_6 - C_{20} арильных групп, нитрогрупп, гидроксильных групп, аминогрупп;

Y представляет собой группу $NH-R_6$, где R_6 представляет собой атом водорода или выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп, C_3 - C_{30} циклоалкильных групп, C_6 - C_{20} арильных групп; или группу $N-R_7$, где R_7 выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп, C_3 - C_{30} циклоалкильных групп, C_6 - C_{20} арильных групп;

X_1 , X_2 , X_3 и X_4 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода, или выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп, групп $-OCOR_8$ или $-OR_8$, где R_8 выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп; или один из X_1 , X_2 и X_3 выбран из простых эфиров, выбранных из диэтилового эфира, тетрагидрофурана (ТГФ), диметоксиэтана;

n равно 1 в случае, когда Y представляет собой группу $NH-R_6$, где R_6 имеет указанные выше значения, или равно 0 в случае, когда Y представляет собой группу $N-R_7$, где R_7 имеет указанные выше значения, или в случае, когда один из X_1 , X_2 и X_3 выбран из простых эфиров.

2. Азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I), по п. 1,

где R_1 представляет собой атом водорода или выбран из C_1 - C_{20} алкильных групп;

R_2, R_3, R_4 и R_5 взаимно идентичны и представляют собой атом водорода;

Y представляет собой группу $NH-R_6$ или группу $N-R_7$, где R_6 и R_7 выбраны из C_6-C_{20} арильных групп;

X_1, X_2, X_3 и X_4 являются одинаковыми или различными, представляют собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода; или один из X_1, X_2, X_3 представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ);

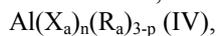
n равно 1 в случае, когда Y представляет собой группу $NH-R_6$, где R_6 имеет указанные выше значения, или равно 0 в случае, когда Y представляет собой группу $N-R_7$, где R_7 имеет указанные выше значения, или в случае, когда Y представляет собой группу $N-R_7$, где R_7 имеет указанные выше значения, и один из X_1, X_2, X_3 представляет собой тетрагидрофуран.

3. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов, включающая:

(а) по меньшей мере один азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I) по п.1;

(б) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических соединений элемента M' , отличного от углерода, причем указанный элемент M' выбран из элементов, принадлежащих к 2, 12, 13 или 14 группам Периодической таблицы химических элементов, выбранных из следующих элементов: бора, алюминия, цинка, магния, галлия, олова.

4. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.3, где указанный сокатализатор (б) выбран из (b₁) соединений алкилалюминия, имеющих общую формулу (IV)



где X_a представляет собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода, фтора;

R_a выбран из линейных или разветвленных C_1-C_{20} алкильных групп, C_3-C_{30} циклоалкильных групп, C_6-C_{20} арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более чем одним атомом кремния или германия; и

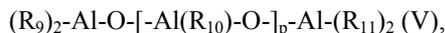
n представляет собой целое число от 0 до 2.

5. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.3, где указанный сокатализатор (б) выбран из (b₂) кислородсодержащих органических соединений элемента M' , отличного от углерода, принадлежащего к 13 или 14 группам Периодической таблицы химических элементов, выбранного из соединений алюминия, галлия, олова.

6. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.3, где указанный сокатализатор (б) выбран из (b₃) соединений или смесей металлоорганических соединений элемента M' , отличного от углерода, способных реагировать с азот-титановым комплексом, имеющим общую формулу (I), по п.1 или 2, путем замещения заместителей X_1, X_2 или X_3 , связанных σ -связью, с образованием, с одной стороны, по меньшей мере одного нейтрального соединения, а с другой стороны, ионного соединения, состоящего из катиона, содержащего металл (Ti), координированный лигандом, и некоординированный органический анион, содержащий металл M' , отрицательный заряд которого делокализован по многоцентровой структуре.

7. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.4, где указанные соединения алкилалюминия (b₁), имеющие общую формулу (IV), представляют собой триэтилалюминий, триизобутилалюминий (ТИБА), гидрид диизобутилалюминия (DIBAH).

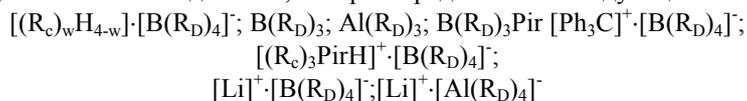
8. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.5, где указанные кислородсодержащие органические соединения (b₂) выбраны из аллюмоксанов, имеющих общую формулу (V)



где R_9, R_{10} и R_{11} , одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода, фтора, или выбраны из линейных или разветвленных C_1-C_{20} алкильных групп, C_3-C_{30} циклоалкильных групп, C_6-C_{20} арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более чем одним атомом кремния или германия; и p представляет собой целое число в интервале от 0 до 1000.

9. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.8, где указанное кислородсодержащее органическое соединение (b₂) представляет собой метилаллюмоксан (MAO).

10. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.6, где указанные соединения или смеси соединений (b₃) выбраны из органических соединений алюминия и предпочтительно бора, особенно предпочтительно соединения, которые представлены следующими общими формулами:



где w представляет собой целое число от 0 до 3;

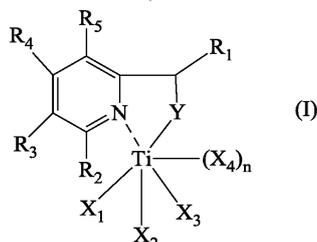
каждая группа R_c независимо представляет собой алкильную группу или арильную группу, имеющую от 1 до 10 атомов углерода; и

каждая группа R_D независимо представляет собой арильную группу, частично или полностью фторированную, имеющую от 6 до 20 атомов углерода;

Pir представляет собой пиррольный радикал.

11. Способ (со)полимеризации сопряженных диенов, отличающийся тем, что в нем используют каталитическую систему, включающую:

а) по меньшей мере, азот-титановый комплекс, имеющий общую формулу (I)



где R₁ представляет собой атом водорода или выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп, C₃-C₃₀ циклоалкильных групп, C₆-C₂₀ арильных групп;

R₂, R₃, R₄ и R₅ являются одинаковыми или различными, представляют собой атом водорода или выбраны из возможно галогенированных линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп, C₃-C₃₀ циклоалкильных групп, C₆-C₂₀ арильных групп, нитрогрупп, гидроксильных групп, аминогрупп;

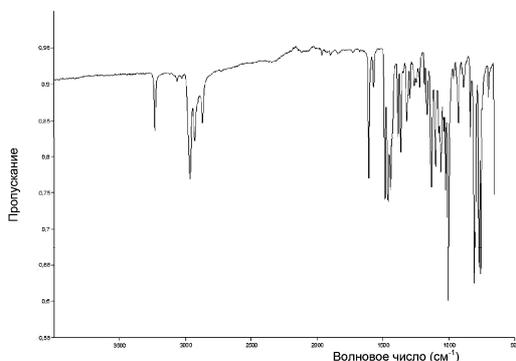
Y представляет собой группу NH-R₆, где R₆ представляет собой атом водорода или выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп, C₃-C₃₀ циклоалкильных групп, C₆-C₂₀ арильных групп; или группу N-R₇, где R₇ выбран из возможно галогенированных линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп, C₃-C₃₀ циклоалкильных групп, C₆-C₂₀ арильных групп;

X₁, X₂, X₃ и X₄ являются одинаковыми или различными, представляют собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода, или выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп, групп -OCOR₈ или -OR₈, где R₈ выбран из линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп; или один из X₁, X₂ и X₃ выбран из простых эфиров, выбранных из диэтилового эфира, тетрагидрофурана (ТГФ), диметоксиэтана;

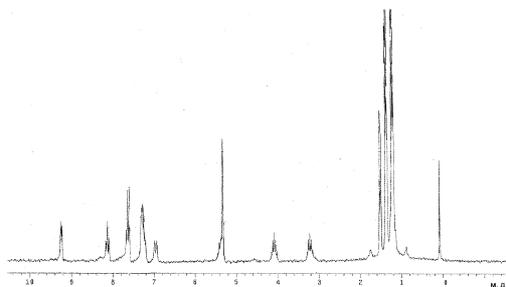
n равно 1 в случае, когда Y представляет собой группу NH-R₆, где R₆ имеет указанные выше значения, или равно 0 в случае, когда Y представляет собой группу N-R₇, где R₇ имеет указанные выше значения, или в случае, когда один из X₁, X₂ и X₃ выбран из простых эфиров;

(b) по меньшей мере один сокатализатор согласно любому из пп.4-10.

12. Способ (со)полимеризации по п.11, где диен выбирают из 1,3-бутадиена или изопрена (2-метил-1,3-бутадиена).

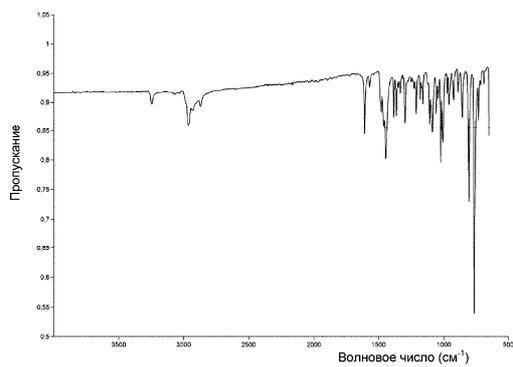


Фиг. 1

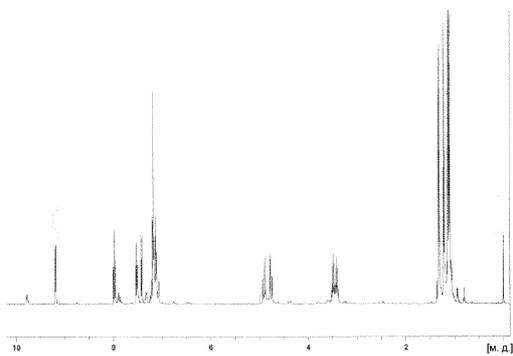


Фиг. 2

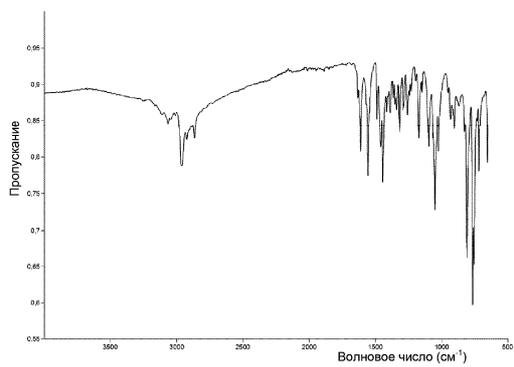
034725



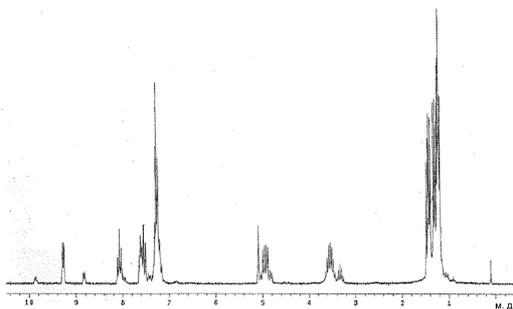
Фиг. 3



Фиг. 4

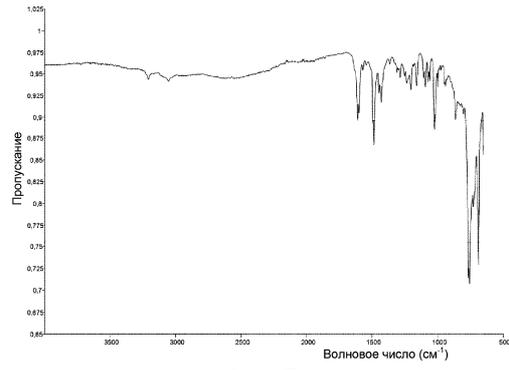


Фиг. 5

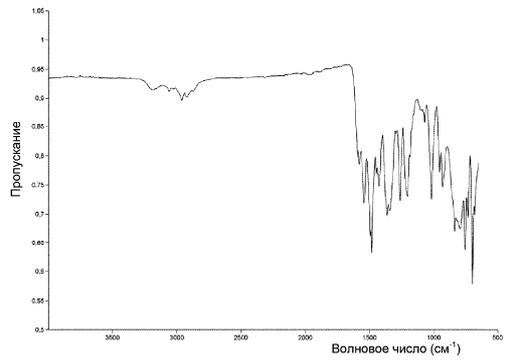


Фиг. 6

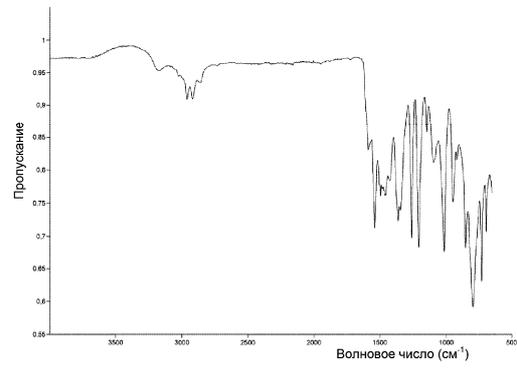
034725



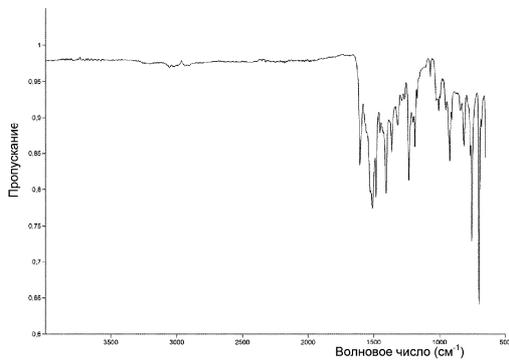
Фиг. 7



Фиг. 8

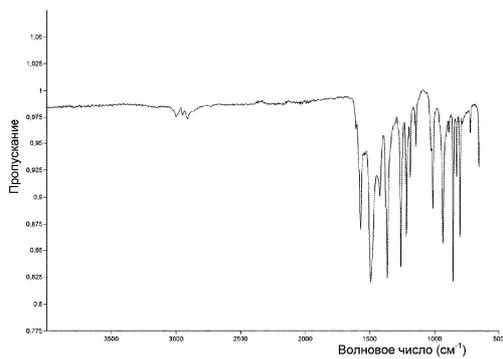


Фиг. 9

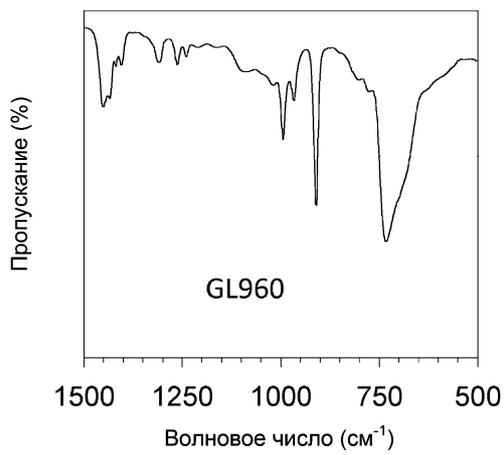


Фиг. 10

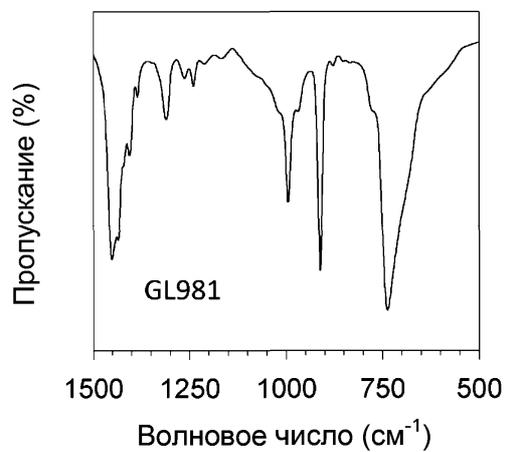
034725



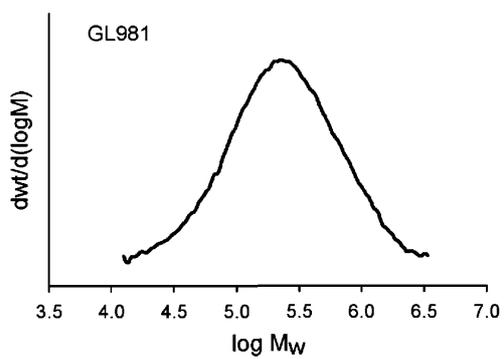
Фиг. 11



Фиг. 12

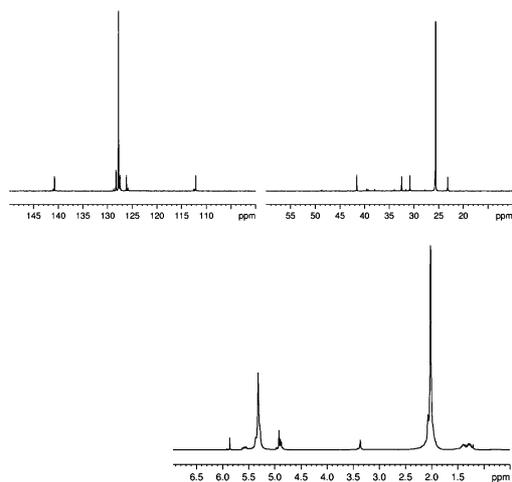


Фиг. 13

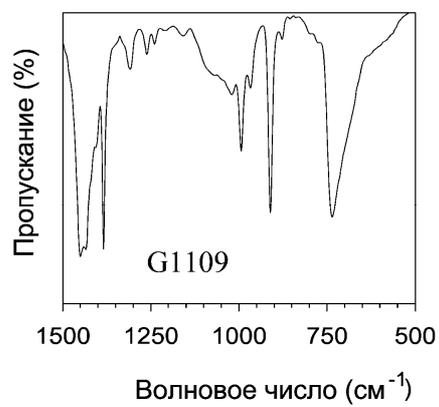


Фиг. 14

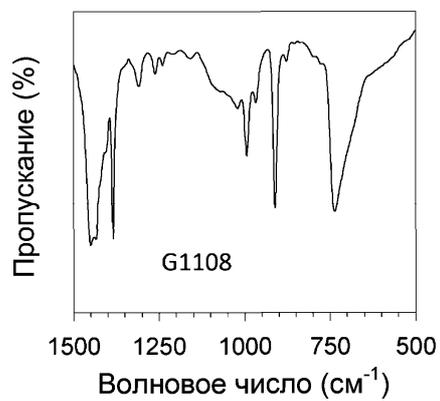
034725



Фиг. 15

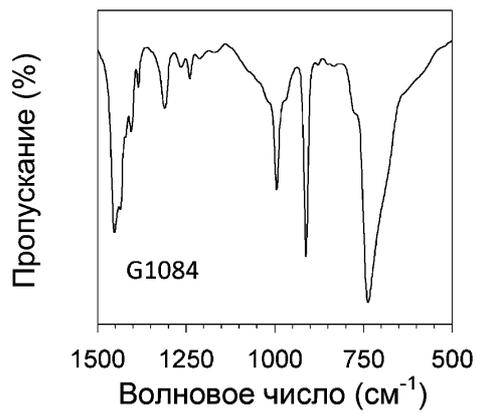


Фиг. 16

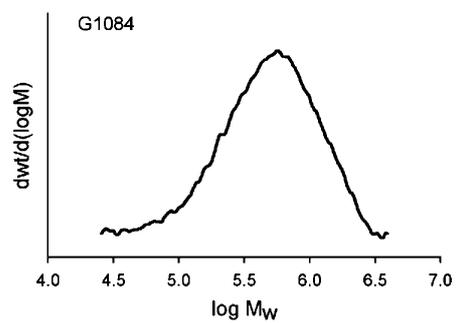


Фиг. 17

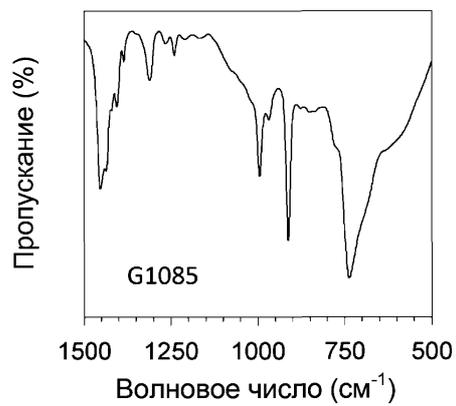
034725



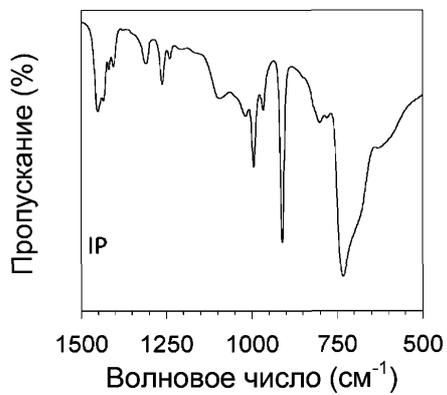
Фиг. 18



Фиг. 19

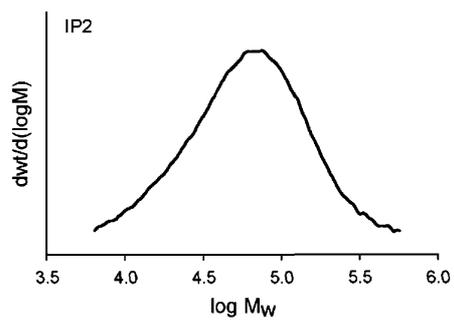


Фиг. 20

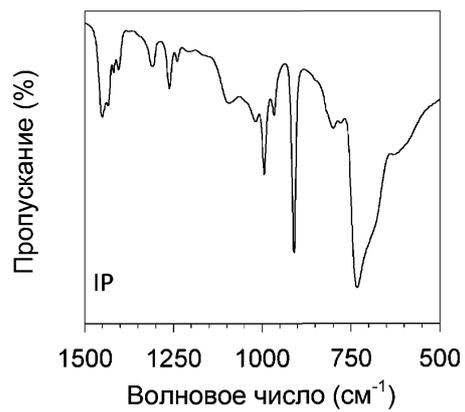


Фиг. 21

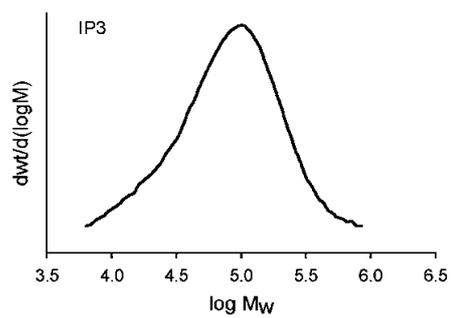
034725



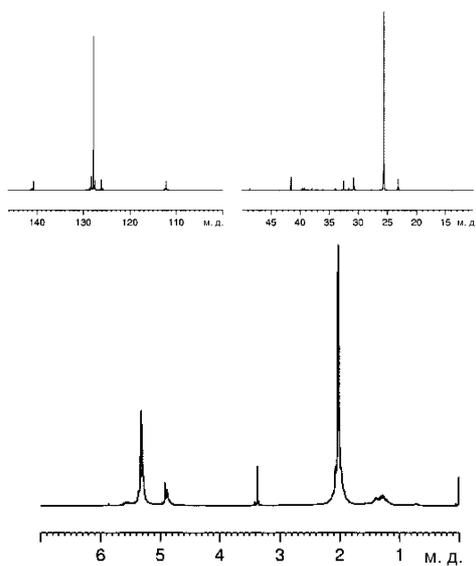
Фиг. 22



Фиг. 23

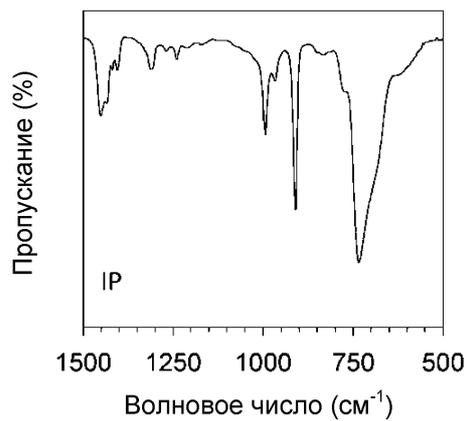


Фиг. 24

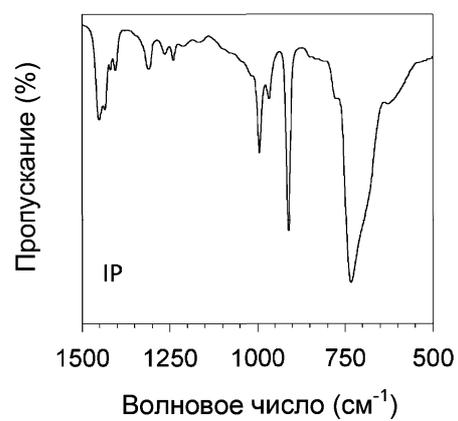


Фиг. 25

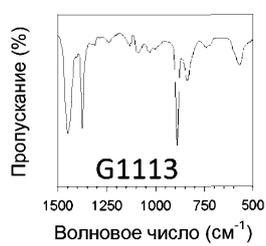
034725



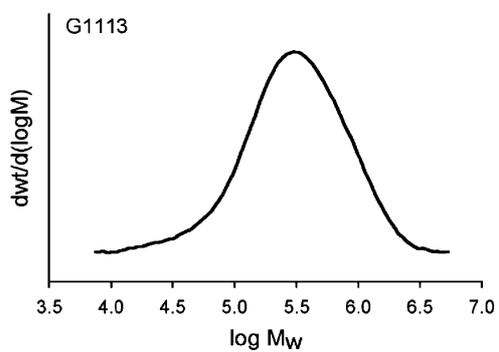
Фиг. 26



Фиг. 27

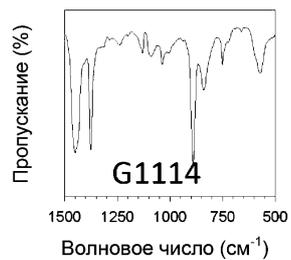


Фиг. 28

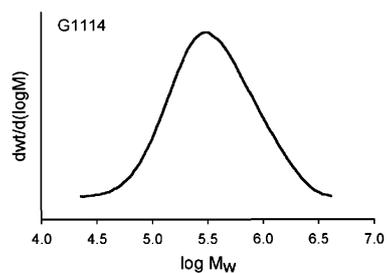


Фиг. 29

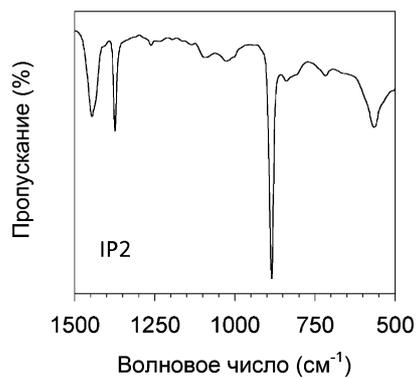
034725



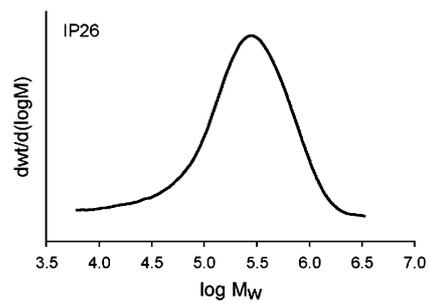
Фиг. 30



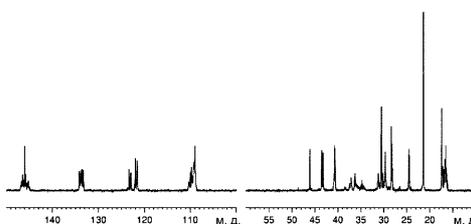
Фиг. 31



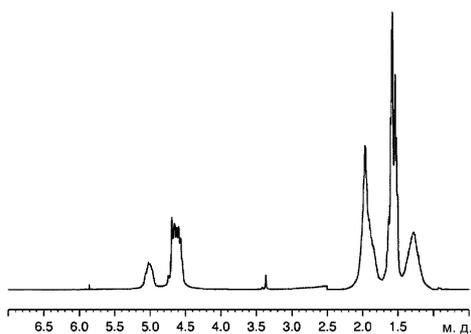
Фиг. 32



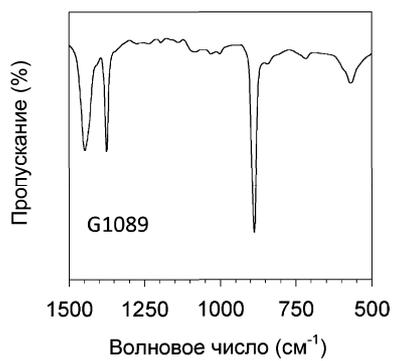
Фиг. 33



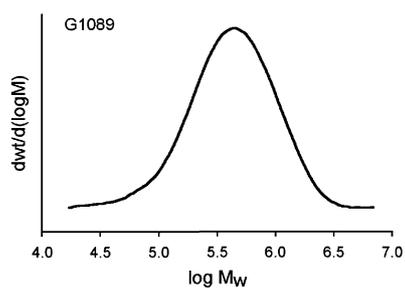
034725



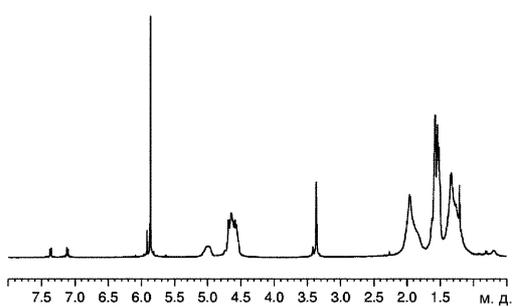
Фиг. 34



Фиг. 35



Фиг. 36



Фиг. 37