



## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2020.10.28(51) Int. Cl. C08F 136/08 (2006.01)  
C08F 4/70 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2019.01.16

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА С ПРЕИМУЩЕСТВЕННО АЛЬТЕРНИРУЮЩЕЙ ЦИС-1,4-alt-3,4-СТРУКТУРОЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ПИРИДИНОВЫЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА

(31) 102018000001149

(32) 2018.01.17

(33) IT

(86) PCT/IB2019/050333

(87) WO 2019/142108 2019.07.25

(71) Заявитель:

ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT)

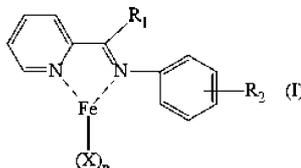
(72) Изобретатель:

Риччи Джованни, Соммацци Анна,  
Пампалони Гвидо, Леоне Джузеппе,  
Мази Франческо (IT)

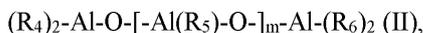
(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

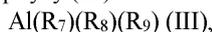
(57) Описывается способ получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей цис-1,4-alt-3,4-структурой, включающий полимеризацию изопрена в присутствии каталитической системы, включающей (а) по меньшей мере один пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I)



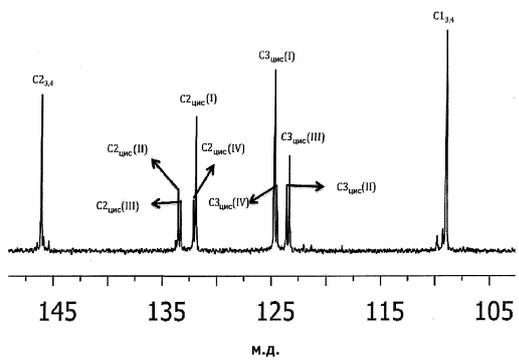
в которой R<sub>1</sub> выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)алкильных групп, обязательно замещенных циклоалкильными группами, обязательно замещенными арильными группами; R<sub>2</sub> выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)алкильных групп; X, идентичные или различные, представляют собой атомы галогена, такого как, например, хлор, бром, иод; или их выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)алкильных групп, групп -OCOR<sub>3</sub> или групп -OR<sub>3</sub>, в которых R<sub>3</sub> выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)алкильных групп; n равен 2 или 3; (b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических производных алюминия, предпочтительно из (b<sub>1</sub>) алуминоксанов, имеющих общую формулу (II)



в которой R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> и R<sub>6</sub>, идентичные или различные, представляют собой атом водорода или атом галогена, такого как, например, хлор, бром, иод, фтор; или их выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы обязательно замещены одним или несколькими атомами кремния или германия; и m равен целому числу в интервале от 0 до 1000; (b<sub>2</sub>) соединений алюминия, имеющих общую формулу (III)



в которой R<sub>7</sub> представляет собой атом водорода, или его выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, алкиларильных групп, арилалкильных групп, алкоксигрупп; R<sub>8</sub> и R<sub>9</sub>, идентичные или различные, выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, алкиларильных групп, арилалкильных групп; где молярное отношение между алюминием, присутствующим в сокатализаторе, и железом, присутствующим в пиридиновом комплексе железа, имеющем общую формулу (I), колеблется от 5 до 60, предпочтительно от 8 до 55.



**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА С ПРЕИМУЩЕСТВЕННО  
АЛЬТЕРНИРУЮЩЕЙ ЦИС-1,4-ALT-3,4-СТРУКТУРОЙ В ПРИСУТСТВИИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ПИРИДИНОВЫЙ  
КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА**

Настоящее изобретение относится к способу получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой.

Конкретнее, настоящее изобретение относится к способу получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой, включающему полимеризацию изопрена в присутствии каталитической системы, включающей по меньшей мере один пиридиновый комплекс железа, и по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических производных алюминия.

Известно, что стереоспецифическая (со)полимеризация сопряженных диенов является очень важным процессом в химической индустрии для получения продуктов, которые относятся к числу наиболее широко используемых каучуков.

Также известно, что стереоспецифическая полимеризация изопрена может дать стереорегулярные полимеры с различными структурами: *цис*-1,4; *транс*-1,4; -3,4, изотактические и синдиотактические.

Например, полиизопрен с *цис*-1,4-структурой можно получить с использованием каталитических систем, включающих катализаторы на основе неодима и соединения алюминия [например, каталитической системы хлорид диэтилалюминия/2-этилгексаноат неодима/триизобутилалюминий ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}^i\text{Bu}_3$ )], как описано, например, в Ricci G. et al., “*Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*” (1986), Vol. 7, pp. 355-359; Ricci G. et al., “*Polymer Communications*” (1987), Vol. 28, Issue 8, pp. 223-226; Porri L. et al., “*ACS Symposium Series 749 - Olefin Polymerization: Emerging Frontiers*” (2000), Arjunan P., McGrath J. C. and Hanlon T. Eds., Oxford University Press, USA, pp. 15-30.

С другой стороны, указанный полиизопрен с *цис*-1,4-структурой можно получить с использованием каталитических систем, включающих катализаторы на основе титана и соединения алюминия [например, каталитической системы тетрахлорид титана/триэтилалюминий ( $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ )], как описано, например, в Porri L. et al., “*Comprehensive Polymer Science*” (1989), Eastmond G. C., Ledwith A., Russo S., Sigwalt P., Eds., Pergamon Press Ltd., Oxford, Vol. 4, Part II, pp. 53-108; Horne S. E. et al., “*Industrial Engineering Chemistry*” (1956), Vol. 48 (4), pp. 784-791.

Полиизопрен с *транс*-1,4-структурой, аналогичной структуре гуттаперчи, описан

Natta G. et al. в “*Chemical Abstract*” (1959), Vol. 53, pp. 3756, и заявке на патент Италии IT 536631.

С другой стороны, полиизопрен с *транс*-1,4-структурой можно получить, используя каталитические системы, включающие катализаторы на основе ванадия [например, каталитическую систему триацетилацетонат ванадия/метилалюминоксан ( $V(acac)_3/MAO$ ), работающую при низкой температуре, т.е., при температуре  $< -20^\circ C$ ], как описано, например, в Ricci G. et al., “*Macromolecular Chemistry and Physics*” (1994), Vol. 195, Issue 4, pp. 1389-1397; Ricci G. et al., “*Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*” (2007), Vol. 45, Issue 20, pp. 4635-4646.

Полиизопрен с синдиотактической 3,4-структурой можно получить с использованием каталитических систем, включающих катализаторы на основе железа [например, каталитической системы диэтилбис(2,2'-бипиридин)железо/метилалюминоксан  $FeEt_2(bipy)_2/MAO$  или дихлорид диэтилбис(2,2'-бипиридин)железа/метилалюминоксан ( $Fe(bipy)_2Cl_2/MAO$ )], как описано, например, в Bazzini C. et al., “*Macromolecular Rapid Communications*” (2002), Vol. 23, pp. 922-927; Ricci G. et al., “*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*” (2003), 204-205, pp. 287-293; Bazzini C. et al., “*Polymer*” (2004), Vol. 45, pp. 2871-2875; Pirozzi B. et al., “*Macromolecular Chemistry and Physics*” (2004), Vol. 205, Issue 10, pp. 1343-1350; Ricci G. et al., “*Coordination Chemistry Reviews*” (2010), Vol. 254, Issue 5-6, pp. 661-676; или в международной патентной заявке WO 02/102861.

Полиизопрен с изотактической 3,4-структурой можно получить с использованием каталитических систем, включающих катализаторы на основе металлоценовых комплексов скандия, как описано, например, в Zhang L. et al., “*Journal of the American Chemical Society*” (2005), Vol. 127(42), pp. 14562-14563; Nakajima Y. et al., “*Organometallics*” (2009), Vol. 28 (24), pp. 6861-6870.

Недавно получен полиизопрен с превосходно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой путем полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы, включающей катализатор на основе комплексов кобальта с ароматическими фосфинами и метилалюминоксана (MAO), т.е., каталитической системы  $CoCl_2(PRPh_2)_2/MAO$  (где R = этил, *n*-пропил, *изо*пропил, циклогексил), как описано, например, в Ricci G. et al., “*Macromolecules*” (2009), Vol. 42(23), pp. 9263-9267. Сообщается, что вышеуказанный полиизопрен имеет молекулярную массу, колеблющуюся от  $60000 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$  до  $80000 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$  и температуру стеклования ( $T_g$ ), равную примерно  $-18^\circ C$ .

Также известно, что каталитические системы, включающие пиридиновые

комплексы железа, способны давать (со)полимеры сопряженных диенов, такие как полибутадиен или полиизопрен, со смешанной структурой и, в частности, модулировать микроструктуру (со)полимеров полученных сопряженных диенов, т.е., содержание звеньев 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 1,2 в полибутадиене и 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 3,4 в полиизопрене, и также давать синдиотактический 1,2-полибутадиен, как описано, например, в заявках на патент Италии IT 102016000105714 и IT 102016000105730 на имя Заявителя.

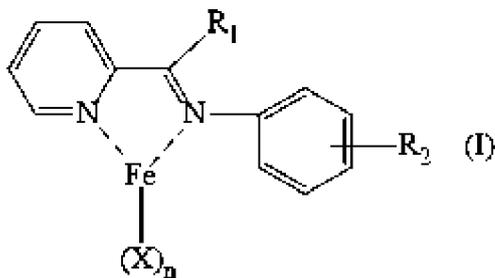
Так как полиизопрен с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой можно выгодно использовать в различных областях, таких как, например, производство шин, в частности, протекторов, а также в обувной отрасли (например, в производстве подошв для обуви), исследование нового способа, способного давать указанный полиизопрен, все еще представляет большой интерес.

Поэтому Заявитель поставил задачу решить проблему поиска нового способа, способного давать полиизопрен с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой.

Теперь Заявитель нашел способ получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой, включающий полимеризацию изопрена в присутствии каталитической системы, включающей по меньшей мере один пиридиновый комплекс железа, имеющий специфическую общую формулу (I), приведенную ниже, и по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических производных алюминия. Применение указанной каталитической системы позволяет получить полиизопрен с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой. Указанная каталитическая система также дает возможность работать при низком молярном соотношении между алюминием, содержащимся в катализаторе, и железом, содержащимся в пиридиновом комплексе, имеющем специфическую общую формулу (I), приведенную ниже, и в частности, благодаря ее высокой активности, небольшим количеством сокатализатора и используемого железа, с вытекающими из этого существенными преимуществами с экономической точки зрения. Кроме того, указанную каталитическую систему можно использовать в присутствии инертного органического растворителя, выбранного из алифатических углеводородов, с вытекающими из этого существенными преимуществами как с экономической точки зрения, так и с точки зрения устойчивости окружающей среды.

Поэтому предметом настоящего изобретения является способ получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой, включающий полимеризацию изопрена в присутствии каталитической системы, включающей

(a) по меньшей мере один пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I)



в которой

- R<sub>1</sub> выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)-алкильных групп, необязательно замещенных циклоалкильными группами, необязательно замещенными арильными группами;

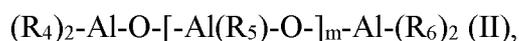
-R<sub>2</sub> выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-алкильных групп;

-X, идентичные или различные, представляют собой атомы галогена, такого как, например, хлор, бром, иод; или их выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)-алкильных групп, групп -OCOR<sub>3</sub> или групп -OR<sub>3</sub>, в которых R<sub>3</sub> выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)-алкильных групп;

-n равен 2 или 3;

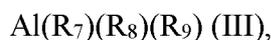
(b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических производных алюминия, предпочтительно из

(b<sub>1</sub>) алюминоксанов, имеющих общую формулу (II):



в которой R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> и R<sub>6</sub>, идентичные или различные, представляют собой атом водорода или атом галогена, такого как, например, хлор, бром, иод, фтор; или их выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы необязательно замещены одним или несколькими атомами кремния или германия; и m равен целому числу в интервале от 0 до 1000;

(b<sub>2</sub>) соединений алюминия, имеющих общую формулу (III)



в которой R<sub>7</sub> представляет собой атом водорода, или его выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп,

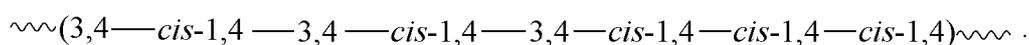
алкиларильных групп, арилалкильных групп, алкоксигрупп; R<sub>8</sub> и R<sub>9</sub>, идентичные или различные, выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, алкиларильных групп, арилалкильных групп;

причем молярное отношение между алюминием, присутствующим в сокатализаторе, и железом, присутствующим в пиридиновом комплексе железа, имеющем общую формулу (I), колеблется от 5 до 60, предпочтительно от 8 до 55.

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения определения численных интервалов включают крайние значения, если не указано иное.

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения термин «включающий» также включает термины «который по существу состоит из» или «который состоит из».

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения термин «полиизопрен с преимущественно альтернирующей структурой» показывает, что в указанном полиизопрене имеются короткие последовательности звеньев *cis*-1,4 (т.е., 3 звена), перемежающиеся *cis*-1,4/3,4-последовательностями; указанный полиизопрен можно представить следующим образом:



*cis* - цис

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения термин «(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-алкильные группы» и «(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-алкильные группы» обозначает алкильные группы, имеющие от 1 до 10 атомов углерода и от 1 до 20 атомов углерода, соответственно, линейные или разветвленные. Конкретными примерами (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)- и (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-алкильных групп являются метил, этил, *n*-пропил, *изо*пропил, *n*-бутил, *втор*-бутил, *изобу*тил, *трет*-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, *n*-нонил, *n*-децил, 2-бутилоктил, 5-метилгексил, 4-этилгексил, 2-этилгептил, 2-этилгексил.

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения термин «циклоалкильные группы» обозначает циклоалкильные группы, имеющие от 3 до 30 атомов углерода. Указанные циклоалкильные группы также необязательно, могут быть замещены одной или несколькими группами, идентичными или различными, выбранными из атомов галогена, гидроксильных групп, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-алкильных групп, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-алкоксигрупп, цианогрупп, аминогрупп, нитрогрупп. Конкретными примерами циклоалкильных групп являются циклопропил, 2,2-дифторциклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, гексаметилцилогексил, пентаметилциклопентил, 2-циклооктилэтил, метилцилогексил, метоксицилогексил, фторцилогексил,

фенилциклогексил.

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения термин «арильные группы», имеющие 6-30 атомов углерода, обозначает карбоциклические ароматические группы. Указанные арильные группы также могут быть, необязательно, замещены одной или несколькими группами, идентичными или различными, выбранными из атомов галогена, таких как, например, фтор, хлор, бром; гидроксильных групп, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-алкильных групп, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-алкоксигрупп, цианогрупп, аминогрупп, нитрогрупп. Конкретными примерами арильных групп являются фенил, 2-метилфенил, 4-метилфенил, 2-*трет*-бутилфенил, 2,4,6-триметилфенил, 2-*изо*пропилфенил, метоксифенил, гидроксифенил, фенилоксифенил, фторфенил, пентафторфенил, хлорфенил, бромфенил, нитрофенил, диметиламинофенил, нафтил, фенилнафтил, фенантрен, антрацен.

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения термин «алкиларильные группы» обозначает арильные группы, замещенные одной или несколькими группами, идентичными или различными, выбранными из (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-алкильных групп. Конкретными примерами алкиларильных групп являются 2-метилфенил, 4-метилфенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,6-*ди*изопропилфенил.

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения термин «арилалкильные группы» обозначает алкильные группы, замещенные арильной группой. Конкретными примерами арилалкильных групп являются бензил, фенилэтил, 6-нафтилгексил.

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения термин «алкоксигруппы» обозначает группы, включающие атом кислорода, с которым связана линейная или разветвленная (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-алкильная группа. Конкретными примерами (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-алкоксигрупп являются метокси, этокси, *n*-пропокси, *изо*пропокси, *n*-бутокси, *изобутокси*, *трет*-бутокси, пентокси, гексилокси, гептилокси, октилокси, нонилокси, децилокси, додецилокси.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения в указанном пиридиновом комплексе железа, имеющем общую формулу (I),

- R<sub>1</sub> представляет собой метильную группу, этильную группу, *n*-пропильную группу, *изо*пропильную группу, предпочтительно метильную группу;

-R<sub>2</sub> представляет собой метильную группу, этильную группу, *n*-пропильную группу, *изо*пропильную группу, предпочтительно метильную группу или *изо*пропильную группу;

-X, идентичные, представляют собой атомы галогена, такого как, например, хлор,

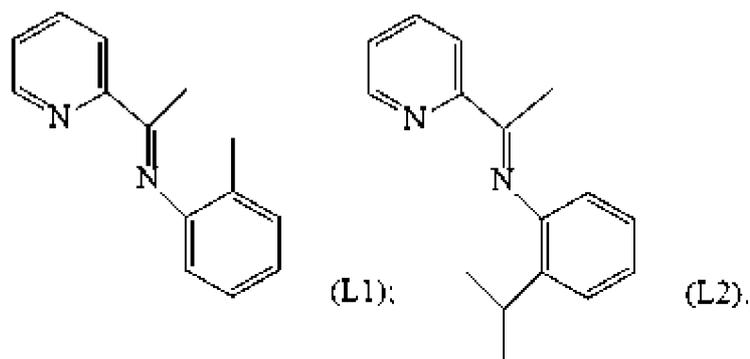
бром, иод; предпочтительно атомы хлора;

-n равен 2 или 3.

Пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), можно рассматривать, согласно настоящему изобретению, в любой физической форме, такой как, например, изолированная и очищенная твердая форма, сольватированная форма с соответствующим растворителем или вещества, нанесенного на подходящий органический или неорганический носитель, предпочтительно имеющего гранулированную или порошкообразную физическую форму.

Пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), получают исходя из лигандов, известных на уровне техники.

Конкретными примерами лигандов, применимых для целей настоящего изобретения, являются лиганды, имеющие следующие формулы (L1) и (L2):



Указанные лиганды, имеющие формулы (L1) и (L2), можно получить способами, известными на уровне техники. Например, указанные лиганды, имеющие формулы (L1) и (L2), можно получить способом, включающим реакцию конденсации между подходящим анилином и 2-ацетилпиридином, с образованием соответствующего имина, как описано, например, в Wu J. et al., “*Journal of American Chemical Society*” (2009), Vol. 131(36), pp. 12915-12917; Laine V. T. et al., “*European Journal of Inorganic Chemistry*” (1999), Vol. 6, pp. 959-964; Bianchini C. et al., “*New Journal of Chemistry*” (2002), Vol. 26(4), pp. 387-397; Lai Yi-C. et al., “*Tetrahedron*” (2005), Vol. 61(40), pp. 9484-9489.

Пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), можно получить согласно процедурам, известным на уровне техники. Например, указанный пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), можно получить взаимодействием соединений железа, имеющих общую формулу  $Fe(X)_2$  или  $Fe(X)_3$ , где X представляет собой атом галогена, такого как, например, хлор, бром, иод, предпочтительно, хлор, как таковых или в комплексах с простыми эфирами [например, диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном (ТГФ), диметоксиэтаном] или с водой, с соответствующими

пиридиновыми лигандами (L), такими как, например, лиганды, имеющие формулы (L1) или (L2), приведенные выше, в рабочем молярном отношении лиганд (L)/железо (Fe), колеблющемся от 1 до 2, предпочтительно в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который можно выбрать, например, из хлорсодержащих растворителей (например, дихлорметана), простых эфиров [например, тетрагидрофурана (ТГФ)], спиртовых растворителей (например, бутанола), углеводородных растворителей (например, толуола, гексана), или их смесей, при температуре, колеблющейся от температуры окружающей среды до +110°C. Затем полученный таким образом пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), можно извлечь методами, известными на уровне техники, такими как, например, промывка полученного твердого продукта подходящим растворителем (например, гептаном), с последующей сушкой (например, в вакууме). Больше подробностей способа получения указанного пиридинового комплекса железа, имеющего общую формулу (I), можно найти в примерах, приведенных ниже.

Для целей настоящего описания и следующей далее формулы изобретения выражение «температура окружающей среды» означает температуру, колеблющуюся от +20°C до +25°C.

Как известно, алюминоксаны являются соединениями, содержащими связи Al-O-Al, с переменным соотношением O/Al, которые можно получить согласно способам, известным в технике, таким как, например, взаимодействие, в контролируемых условиях, алкилалюминия или галогенида алкилалюминия с водой или с другими соединениями, содержащими предварительно установленные количества доступной воды, как, например, в случае взаимодействия триметилалюминия с гексагидратом сульфата алюминия, пентагидратом сульфата меди или пентагидратом сульфата железа.

Указанные алюминоксаны и, в частности, метилалюминоксан (MAO), являются соединениями, которые можно получить известными способами металлоорганической химии, такими как, например, добавление триметилалюминия к суспензии гексагидрата сульфата алюминия в гексане. Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, указанный алюминоксан, имеющий общую формулу (II), можно выбрать, например, из метилалюминоксана (MAO), этилалюминоксана, *n*-бутилалюминоксана, тетраизобутилалюминоксана (ТИБАО), *трет*-бутилалюминоксана, тетра(2,4,4-триметилпентил)алюминоксана (ТЮАО), тетра(2,3-диметилбутил)алюминоксана (ТДМВАО), тетра(2,3,3-триметилбутил)алюминоксана (ТТМВАО) или их смесей. Метилалюминоксан (MAO) является особенно предпочтительным. Другие подробности

относительно алюминоксана, имеющего общую формулу (II), можно найти, например, в международной патентной заявке WO 2011/061151.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанные соединения алюминия, имеющие общую формулу (III), можно выбрать, например, из гидрида диэтилалюминия, гидрида ди-*n*-пропилалюминия, гидрида ди-*n*-бутилалюминия, гидрида диизобутилалюминия (DIBAH), гидрида дифенилалюминия, гидрида ди-*n*-толилалюминия, гидрида дибензилалюминия, гидрида фенил-*n*-пропилалюминия, гидрида *n*-толилэтилалюминия, гидрида *n*-толил-*n*-пропилалюминия, гидрида *n*-толилизопропилалюминия, гидрида бензилэтилалюминия, гидрида бензил-*n*-пропилалюминия, гидрида бензилизопропилалюминия, этоксида диэтилалюминия, этоксида диизобутилалюминия, этоксида дипропилалюминия, триметилалюминия, триэтилалюминия (TEA), три-*n*-пропилалюминия, триизобутилалюминия (TIBA), три-*n*-бутилалюминия, трипентилалюминия, тригексилалюминия, трициклогексилалюминия, триоктилалюминия, трифенилалюминия, три-*n*-толилалюминия, трибензилалюминия, этилдифенилалюминия, этилди-*n*-толилалюминия, этилдибензилалюминия, диэтилфенилалюминия, диэтил-*n*-толилалюминия, диэтилбензилалюминия или их смесей. Предпочтительным является триизобутилалюминий (TIBA). Как правило, образование вышеуказанной каталитической системы предпочтительно осуществляют в инертной жидкой среде, предпочтительнее в углеводородном растворителе. Выбор пиридинового комплекса железа, имеющего общую формулу (I), и сокатализатора, а также определенной используемой методологии, может изменяться в соответствии с молекулярными структурами и желательным результатом, согласно которым имеются сообщения в соответствующей литературе, доступной для специалиста в данной области техники, для комплексов других переходных металлов с лигандами различной природы, как, например, в Ricci G. et al., “*Advances in Organometallic Chemistry Research*” (2007), Yamamoto K., Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pp. 1-36; Ricci G. et al., “*Coordination Chemistry Reviews*” (2010), Vol. 254, pp. 661-676; Ricci G. et al., “*Ferrocenes: Compounds, Properties and Applications*” (2011), Elisabeth S. Phillips, Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pp. 273-313; Ricci G. et al., “*Chromium: Environmental, Medical and Material Studies*” (2011), Margaret P. Salden, Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pp. 121-1406; Ricci G. et al., “*Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications*” (2011), Lucas J. Vidmar, Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pp. 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, pp. 53-94.

Для целей настоящего изобретения сокатализатор можно привести в контакт с пиридиновым комплексом железа, имеющим общую формулу (I), в таких пропорциях, что молярное соотношение между алюминием, содержащимся в сокатализаторе, и железом, содержащимся в пиридиновом комплексе железа, имеющем общую формулу (I), находится между величинами, указанными выше, т.е., молярное соотношение между алюминием, содержащимся в сокатализаторе, и железом, содержащимся в пиридиновом комплексе железа, имеющем общую формулу (I), колеблется от 5 до 60, предпочтительно, колеблется от 8 до 55. Последовательность, в которой пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), и сокатализатор приводят в контакт друг с другом, не является особенно критичной.

Для целей настоящего изобретения и следующей далее формулы изобретения термины «моль» и «молярное отношение» используются как в отношении соединений, состоящих из молекул, так и в отношении атомов и ионов, исключая для последних термины «грамм-атом» или «атомное соотношение» даже если они с научной точки зрения являются более точными.

Для целей настоящего изобретения другие добавки или компоненты могут необязательно добавляться к вышеуказанной каталитической системе с тем, чтобы адаптировать ее к соответствующим специфическим практическим требованиям. Поэтому полученные таким образом каталитические системы можно рассматривать как включенные в объем настоящего изобретения. Добавками и/или компонентами, которые можно добавлять при получении и/или составлении вышеуказанной каталитической системы, являются, например, инертные растворители, такие как, например, алифатические и/или ароматические углеводороды; алифатические и/или ароматические простые эфиры; добавки со слабыми координационными свойствами (например, основания Льюиса), выбранные, например, из неполимеризуемых олефинов; пространственно затрудненные или электронно-бедные простые эфиры; галогенирующие агенты, такие как, например, галогениды кремния, галогенированные углеводороды, предпочтительно хлорированные; или их смеси.

Указанную каталитическую систему можно получить, как уже указывалось выше, согласно способам, известным в технике.

Например, указанную каталитическую систему можно получить отдельно (сформировать предварительно) и затем ввести в среду для полимеризации. Для этой цели указанную каталитическую систему можно получить, получая по меньшей мере один пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), для взаимодействия с по

меньшей мере одним сокатализатором необязательно в присутствии других добавок или компонентов, выбранных из перечисленных выше, в присутствии растворителя, такого как, например, толуол, гептан, при температуре, колеблющейся от +20°C до +60°C, в течение времени, колеблющегося от 10 секунд до 10 часов, предпочтительно колеблющегося от 30 секунд до 5 часов.

С другой стороны, указанную каталитическую систему можно получить *in situ*, т.е., непосредственно в среде для полимеризации. Для этой цели указанную каталитическую систему можно получить, вводя по отдельности пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), сокатализатор и изопрен, при работе в условиях, в которых осуществляют полимеризацию. Другие подробности получения указанной каталитической системы можно найти в примерах, приведенных ниже.

Для целей настоящего изобретения вышеуказанную каталитическую систему также можно нанести на инертные твердые вещества, предпочтительно состоящие из оксидов кремния и/или алюминия, такие как, например, диоксид кремния, оксид алюминия или силикоалюминаты. Для нанесения указанной каталитической системы можно использовать известные методы нанесения, обычно включающие контактирование, в подходящей инертной жидкой среде, между носителем, необязательно активированным нагреванием до температур выше +200°C, и одним или обоими компонентами указанной каталитической системы. Для целей настоящего изобретения нет необходимости наносить оба компонента на носитель, так как пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), или сокатализатор также могут присутствовать на поверхности носителя по одному. В последнем случае отсутствующий на поверхности компонент затем приводят в контакт с компонентом на носителе, когда активная каталитическая система должна формироваться полимеризацией.

Объем настоящего изобретения также включает пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I), и каталитические системы на его основе, которые нанесены на твердое вещество через функционализацию последнего и образование ковалентной связи между твердым веществом и пиридиновым комплексом железа, имеющим общую формулу (I).

Количество пиридинового комплекса железа, имеющего общую формулу (I), и сокатализатора, который можно использовать в целевом способе по настоящему изобретению, изменяется согласно выполняемому способу полимеризации. Однако, как указано выше, указанное количество таково, чтобы получить молярное соотношение между алюминием, содержащимся в сокатализаторе, и железом, содержащимся в

пиридиновом комплексе железа, имеющем общую формулу (I), колеблющееся от 5 до 60, предпочтительно колеблющееся от 8 до 55.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный способ можно осуществлять в присутствии по меньшей мере одного инертного органического растворителя, выбранного, например, из насыщенных алифатических углеводородов, таких как, например, бутан, пентан, гексан, гептан или их смеси; насыщенных циклоалифатических углеводородов, таких как, например, циклопентан, циклогексан или их смеси; моноолефинов, таких как, например, 1-бутен, 2-бутен или их смеси; ароматических углеводородов, таких как, например, бензол, толуол, ксилол или их смеси; галогенированных углеводородов, таких как, например, дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерода, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смеси. Предпочтительными являются гексан, гептан, толуол.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения в указанном способе концентрация изопрена в указанном органическом растворителе может колебаться от 5 мас.% до 50 мас.%, предпочтительно колебаться от 10 мас.% до 20 мас.% относительно общей массы смеси изопрена и инертного органического растворителя.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный способ можно выполнять при температуре, колеблющейся от  $-30^{\circ}\text{C}$  до  $+60^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно колеблющейся от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+30^{\circ}\text{C}$ .

Что касается давления, то предпочтительно работать при давлении компонентов смеси для полимеризации.

Указанный способ можно выполнять как непрерывно, так и периодически, предпочтительно непрерывно.

Способ по настоящему изобретению позволяет получить полиизопрен с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой, имеющий следующие характеристики:

- температура стеклования ( $T_g$ ) ниже  $-25^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно колеблется от  $-28^{\circ}\text{C}$  до  $-35^{\circ}\text{C}$ ,

- среднемассовая молекулярная масса ( $M_w$ ) колеблется от  $100000 \text{ г}\times\text{моль}^{-1}$  до  $400000 \text{ г}\times\text{моль}^{-1}$ , предпочтительно колеблется от  $110000 \text{ г}\times\text{моль}^{-1}$  до  $380000 \text{ г}\times\text{моль}^{-1}$ .

Полиизопрен с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой, полученный согласно способу по настоящему изобретению, можно выгодно использовать в различных областях, таких как, например, производство шин, в частности, протекторов,

а также в обувной отрасли (например, при производстве подошв для обуви).

Поэтому другим предметом настоящего изобретения является применение полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*альт*-3,4-структурой, полученного согласно способу, описанному выше, для производства шин, в частности, протекторов, а также в обувной отрасли, в частности, в производстве подошв для обуви.

С целью лучшего понимания настоящего изобретения и его применения на практике ниже приводятся некоторые пояснительные, не являющиеся ограничениями, примеры.

### ПРИМЕРЫ

#### Реагенты и материалы

В списке ниже указываются реагенты и материалы, применимые в последующих примерах осуществления изобретения, любые необязательные их предварительные обработки и их изготовители:

- хлорид железа (III) (FeCl<sub>3</sub>) (Aldrich), чистота 99,9%, используется как таковой;
- хлорид железа (II) (FeCl<sub>2</sub>) (Aldrich), чистота 97%, используется как таковой;
- 2-этилгексаноат неодима [Nd(OCOC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>3</sub>] (Strem Chemicals), используется как таковой;
- метилалюминоксан (MAO) (10 мас.% раствор в толуоле) (Crompton), используется как таковой;
- три*изо*бутилалюминий (ТІВА) (Akzo Nobel), используется как таковой;
- хлорид диэтилалюминия (AlEt<sub>2</sub>Cl) (Akzo Nobel), используется как таковой;
- соляная кислота 37% (Aldrich), используется как таковая;
- *о*-толуидин (Aldrich), перегнанный при пониженном давлении и хранящийся в инертной атмосфере;
- 2-*изо*пропиланилин (Aldrich), используется как таковой;
- 2-ацетилпиридин (Aldrich), используется как таковой;
- этилацетат (Aldrich), используется как таковой;
- гептан (Aldrich), чистота ≥ 99%, перегнанный над натрием (Na) в инертной атмосфере;
- метанол (Carlo Erba, RPE), используется как таковой;
- толуол (Aldrich), чистота ≥ 99,5%, перегнанный над натрием (Na) в инертной атмосфере;
- изопрен (Aldrich), чистота ≥ 99%, кипячение с обратным холодильником над гидридом кальция в течение 2 часов, перегнанный затем “trap-to-trap” и хранящийся в

атмосфере азота при +4°C;

- муравьиная кислота (HCOOH) (Aldrich), чистота  $\geq 95\%$ , используется как таковая;
- моногидрат *n*-толуолсульфоновой кислоты (Aldrich), чистота  $\geq 98,5\%$ , используется как таковая;
- фтороводородная кислота (HF) (40% водный раствор) (Aldrich), используется как таковая;
- серная кислота (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (96% водный раствор) (Aldrich), используется как таковая или разбавленная дистиллированной водой (1/5);
- азотная кислота (HNO<sub>3</sub>) (70% водный раствор) (Aldrich), используется как таковая;
- карбонат натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Aldrich), используется как таковой;
- нитрат серебра (AgNO<sub>3</sub>) (Aldrich), используется как таковой;
- дейтерированный тетрачлорэтилен (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) (Acros), используется как таковой;
- гексаметилдисилазан (HMDS) (Acros), используется как таковой.

Используют методологии анализов и характеристики, приведенные ниже.

#### Элементный анализ

##### а) Определение Fe

Для определения количества массы железа (Fe) в пиридиновых комплексах железа, используемых для целей настоящего изобретения, при работе в вытяжном шкафу в токе азота точно взвешенную аликвоту образца примерно 30 мг – 50 мг помещают в 30-мл платиновый тигель вместе со смесью 1 мл 40% фтороводородной кислоты (HF), 0,25 мл 96% серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и 1 мл 70% азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>). Затем тигель нагревают на горячей плитке, повышая температуру до тех пор, пока не появятся белые пары серы (примерно +200°C). Полученную таким образом смесь охлаждают до температуры окружающей среды, и добавляют 1 мл 70% азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>), затем смесь снова оставляют до появления паров. После повторения последовательности еще два раза получают чистый почти бесцветный раствор. Затем добавляют 1 мл азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) и примерно 15 мл холодной воды, и затем смесь греют при +80°C в течение примерно 30 минут. Полученный таким образом образец разбавляют чистой водой MilliQ до достижения массы примерно 50 г, точно взвешивают, и получают раствор, в котором выполняют инструментальное аналитическое определение с помощью спектрометра Thermo Optek IRIS Advantage Duo ICP-OES (оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), при сравнении с растворами известной концентрации. Для этой цели для каждого аналита получают калибровочную кривую в интервале 0 ч/млн

– 10 ч/млн, измеряя калибровочные растворы путем разбавления по массе сертифицированных растворов.

Затем раствор образца, полученного так, как описано выше, снова разбавляют по массе для того, чтобы перед спектрометрическим измерением получить концентрации, близкие к стандартным концентрациям. Все образцы получают в двойных количествах. Результаты считают приемлемыми, если данные отдельного повторного теста не имеют относительное отклонение больше 2% относительно их средних значений.

#### б) Определение хлора

Для указанной цели образцы используемых для целей изобретения пиридиновых комплексов железа примерно в 30 мг – 50 мг точно взвешивают в 100-мл стеклянных стаканах в вытяжном шкафу в токе азота. Добавляют 2 г карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), и вне вытяжного шкафа 50 мл воды MilliQ. Смесь доводят до кипения на горячей плитке при перемешивании магнитной мешалкой в течение примерно 30 минут. Смесь оставляют охлаждаться, затем добавляют разбавленную 1/5 серную кислоту ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до кислой реакции, и затем титруют 0,1 N раствором нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) с помощью потенциометрического титратора.

#### с) Определение углерода, водорода и азота

Определение углерода, водорода и азота в пиридиновых комплексах железа, используемых для целей настоящего изобретения, а также в лигандах, используемых для целей настоящего изобретения, выполняют с помощью автоматического анализатора Carlo Erba, мод. 1106.

#### Спектры $^{13}\text{C}$ -ЯМР и $^1\text{H}$ -ЯМР

Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР и  $^1\text{H}$ -ЯМР регистрируют спектрометром ядерного магнитного резонанса, мод. Bruker Avance 400, с использованием дейтерированного тетрахлорэтилена ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) при  $+103^\circ\text{C}$  и гексаметилдисилазана (HDMS) в качестве внутреннего стандарта. Для этой цели используют полимерные растворы с концентрациями, равными 10 мас.% относительно общей массы полимерного раствора.

Микроструктуру полученных полиизопренов [т.е., содержание звеньев *cis*-1,4 (%) и 3,4 (%)] определяют анализом вышеуказанных спектров на основе данных, приведенных в литературе в работе Ricci G. et al., “*Macromolecules*” (2009), Vol. 42(23), pp. 9263-9267, упомянутой выше.

Для этой цели

- фигура 1 показывает, в качестве примера, спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР полиизопрена с преимущественно альтернирующей *cis*-1,4-*alt*-3,4-структурой, полученного в примере 9,

описанном ниже, из которого можно определить микроструктуру указанного полиизопрена; конкретно показана только олефиновая область спектра, связанная с олефиновыми протонами звеньев изопрена со структурой *цис*-1,4 и 3,4; процент звеньев со структурой 3,4 можно получить из следующего уравнения:

$$\% 3,4 = [B/(2A + B)] \times 100,$$

где В представляет собой площадь пиков двух олефиновых протонов со структурой 3,4, и А представляет собой площадь пика, связанного только с олефиновым протоном звена со структурой *цис*-1,4;

- фигура 2 показывает, в качестве примера, спектр <sup>1</sup>Н-ЯМР (олефиновая область) полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой, полученного в примере 9, описанном ниже; из этого спектра возможно определить положение, в котором изопреновые звенья структуры *цис*-1,4 и 3,4 распределены вдоль полимерной цепи; действительно, только один сигнал наблюдают для каждого из двух олефиновых углеродов изопреновых звеньев со структурой 3,4, что показывает, что такие изопреновые звенья со структурой 3,4, по опыту узнается только один тип окружения, и именно являются только встроенными в альтернирующую *цис*-1,4-*alt*-3,4-структуру (фигура 3), в то время как 4 различных сигнала наблюдают для каждого из двух олефиновых углеродов изопреновых звеньев со структурой *цис*-1,4, что показывает, что такие изопреновые звенья со структурой *цис*-1,4 по опыту показывают 4 различных окружения (фигура 3).

#### ИК-спектры

ИК-спектры (FTIR) регистрируют спектрофотометрами Thermo Nicolet Nexus 670 и Bruker IFS.

ИК-спектры (FTIR) полученных полиизопренов определяют путем анализа полимерных пленок на таблетках бромида калия (KBr), причем указанные пленки получают путем осаждения из раствора анализируемого полимера в горячем 1,2-дихлорбензоле. Концентрация анализируемого полимерного раствора равна 10 мас.% относительно общей массы полимерного раствора.

#### Определение молекулярной массы

Определение молекулярной массы (MW) полученных полиизопренов осуществляют ГПХ (гель-проникающая хроматография) с использованием системы Waters Corporation Waters® Alliance® GPC/V 2000, в которой используются две линии обнаружения: показателя преломления (RI) и вискозиметра, работающей в следующих условиях:

- две колонки с PLgel Mixed-B;
- растворитель/элюент: *o*-дихлорбензол (Aldrich);
- скорость потока 0,8 мл/мин;
- температура +145°C;
- вычисление молекулярной массы: метод универсальной калибровки.

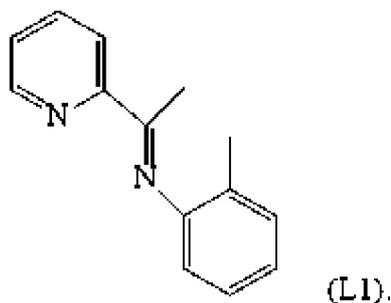
Приводятся среднemasсовая молекулярная масса ( $M_w$ ) и индекс полидисперсности (PDI), соответствующий отношению  $M_w/M_n$  ( $M_n$  = среднечисленная молекулярная масса).

#### Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии с целью определения температуры стеклования ( $T_g$ ) полученных полимеров выполняют с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer Pyris. С этой целью анализируют 5 мг полимера в инертной атмосфере азота со скоростью сканирования, колеблющейся от +1°C/мин до +20°C/мин.

#### ПРИМЕР 1

##### Синтез лиганда, имеющего формулу (L1)

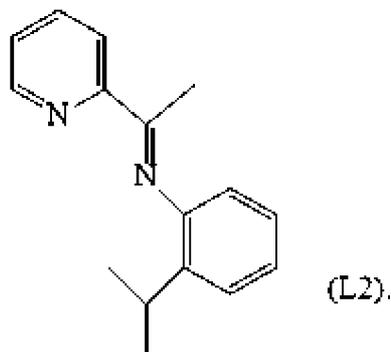


К раствору *o*-толуидина (8 г, 75 ммоль) в метаноле (100 мл) в 250-мл колбе добавляют 2-ацетилпиридин (9,1 г, 75 ммоль) и несколько капель муравьиной кислоты; полученную смесь оставляют при перемешивании при температуре окружающей среды на 48 часов. Затем растворитель удаляют выпариванием в вакууме, и полученный остаток очищают элюированием на хроматографической колонке с силикагелем [элюент смесь гептан/этилацетат в соотношении 99/1 (об./об.)], и получают 6,5 г светло-желтого масла (выход = 40%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L1).

Молекулярная масса (MW) 210,28.

Элементный анализ [найденно (вычислено для  $C_{14}H_{14}N_2$ ): C: 80,00% (79,97%); H: 6,77% (6,71%); N: 13,41% (13,32%).

$^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  м.д.) 8,70 (м, 1H, H<sub>Py</sub>), 8,41 (м, 1H H<sub>Py</sub>), 7,80 (тд, 1H, H<sub>Py</sub>), 7,39 (дт, 1H, H<sub>Py</sub>), 7,27-7,18 (м, 2H, Ph), 7,02 (м, 1H, Ph), 6,69 (д, 1H, Ph), 2,30 (с, 3H, N=C-CH<sub>3</sub>), 2,10 (с, 3H, Ph-CH<sub>3</sub>).

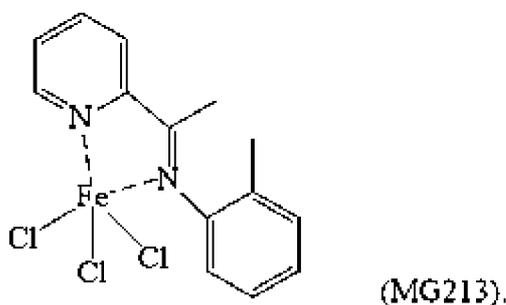
ПРИМЕР 2Синтез лиганда, имеющего формулу (L2)

К раствору 2-изопропиланилина (4,20 г, 31,1 ммоль) в толуоле (20 мл) в 250-мл колбе добавляют 2-ацетилпиридин (3,78 г, 31,1 ммоль) и моногидрат *n*-толуолсульфоновой кислоты (0,15 г, 0,81 ммоль); и полученную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем растворитель удаляют выпариванием в вакууме, полученный остаток очищают перегонкой в вакууме, и получают 5,89 г оранжевого масла (выход = 79%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L2).

Молекулярная масса (MW) 238,33.

Элементный анализ [найдено (вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>): C: 80,17% (80,63%); H: 7,80% (7,61%); N: 11,91% (11,75%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ м.д.) 8,71 (д, 1H), 8,37 (д, 1H), 7,81 (т, 1H), 7,38 (м, 2H), 7,22 (т, 1H), 7,15 (т, 1H), 6,67 (д, 1H), 3,05 (септ, 1H), 2,39 (с, 3H), 1,23 (д, 6H).

ПРИМЕР 3Синтез FeCl<sub>3</sub>(L1) [образец MG213]

К раствору в толуоле (20 мл) лиганда, имеющего формулу (L1) и полученного так, как описано в примере 1 (293 мг, 1,39 ммоль), в 100-мл колбе добавляют хлорид железа (III) (FeCl<sub>3</sub>) (225 мг; 1,39 ммоль; молярное соотношение L1/Fe = 1); полученную смесь при перемешивании поддерживают при температуре окружающей среды в течение 3 часов. Затем супернатант удаляют выпариванием при пониженном давлении, полученный

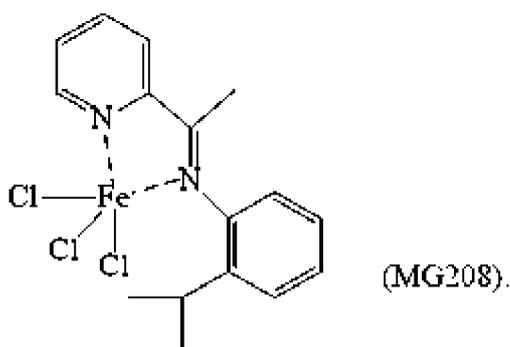
остаток промывают гептаном ( $2 \times 15$  мл), сушат в вакууме при температуре окружающей среды, и получают 396 мг продукта твердого коричневого вещества, соответствующего комплексу  $\text{FeCl}_3(\text{L1})$ , эквивалентных 76% конверсии относительно загруженного хлорида железа (III) ( $\text{FeCl}_3$ ).

Молекулярная масса (MW) 372,48.

Элементный анализ [найдено (вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$ ): C: 45,00% (45,14%), H: 3,69% (3,79%), N: 7,69% (7,52%), Cl: 28,96% (28,55%), Fe: 15,09% (14,99%).

#### ПРИМЕР 4

Синтез  $\text{FeCl}_3(\text{L2})$  [образец MG208]



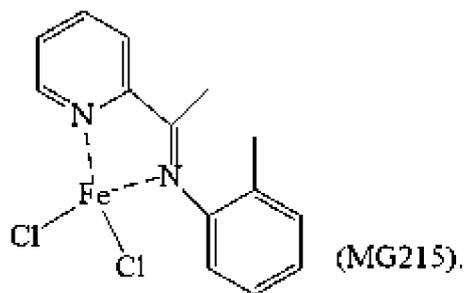
К раствору в толуоле (20 мл) лиганда, имеющего формулу (L2) и полученного так, как описано в примере 2 (514 мг, 2,16 ммоль), в 100-мл колбе добавляют хлорид железа (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) (350 мг; 2,16 ммоль; молярное соотношение L2/Fe = 1); полученную смесь при перемешивании поддерживают при температуре окружающей среды в течение 3 часов. Затем супернатант удаляют выпариванием при пониженном давлении, полученный остаток промывают гептаном ( $2 \times 15$  мл), сушат в вакууме при температуре окружающей среды, и получают 821 мг продукта красного твердого вещества, соответствующего комплексу  $\text{FeCl}_3(\text{L2})$ , эквивалентных 95% конверсии относительно загруженного хлорида железа (III) ( $\text{FeCl}_3$ ).

Молекулярная масса (MW) 400,53.

Элементный анализ [найдено (вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$ ): C: 48,09% (47,97%), H: 4,71% (4,53%), N: 6,65% (6,99%), Cl: 25,96% (26,55%), Fe: 14,08% (13,94%).

#### ПРИМЕР 5

Синтез  $\text{FeCl}_2(\text{L1})$  [образец MG215]



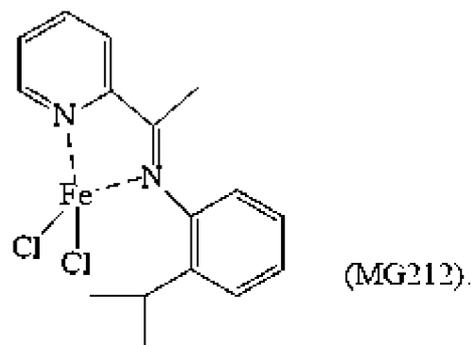
К раствору в толуоле (20 мл) лиганда, имеющего формулу (L1) и полученного так, как описано в примере 1 (527 мг, 2,51 ммоль), в 100-мл колбе добавляют хлорид железа (II) ( $\text{FeCl}_2$ ) (319 мг; 2,51 ммоль; молярное соотношение L1/Fe = 1); полученную смесь при перемешивании поддерживают при  $+100^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Затем супернатант удаляют выпариванием при пониженном давлении, полученный остаток промывают гептаном ( $2 \times 15$  мл), сушат в вакууме при температуре окружающей среды, и получают 521 мг продукта твердого светло-синего вещества, соответствующего комплексу  $\text{FeCl}_2(\text{L1})$ , эквивалентных 62% конверсии относительно загруженного хлорида железа (II) ( $\text{FeCl}_2$ ).

Молекулярная масса (MW) 337,03.

Элементный анализ [найдено (вычислено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{FeN}_2$ ): C: 49,10% (49,89%), H: 4,38% (4,19%), N: 8,21% (8,31%), Cl: 21,42% (21,04%), Fe: 16,82% (16,57%).

#### ПРИМЕР 6

##### Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L2})$ [образец MG212]



К раствору в толуоле (20 мл) лиганда, имеющего формулу (L2) и полученного так, как описано в примере 2 (540 мг, 2,27 ммоль), в 100-мл колбе добавляют хлорид железа (II) ( $\text{FeCl}_2$ ) (288 мг; 2,27 ммоль; молярное соотношение L2/Fe = 1); полученную смесь при перемешивании поддерживают при  $+100^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Затем супернатант удаляют выпариванием при пониженном давлении, полученный остаток промывают гептаном ( $2 \times 15$  мл), сушат в вакууме при температуре окружающей среды, и получают 665 мг продукта твердого светло-синего вещества, соответствующего комплексу  $\text{FeCl}_2(\text{L2})$ , эквивалентных 80% конверсии относительно загруженного хлорида железа (II) ( $\text{FeCl}_2$ ).

Молекулярная масса (MW) 365,08.

Элементный анализ [найдено (вычислено для  $C_{16}H_{18}Cl_2FeN_2$ ): C: 52,12% (52,64%), H: 4,65% (4,96%), N: 7,26% (7,67%), Cl: 19,02% (19,42%), Fe: 15,04% (15,30%).

#### ПРИМЕР 7 (ZG189)

В 25-мл пробирку помещают 2 мл изопрена, эквивалентных примерно 1,36 г. Затем добавляют 14 мл толуола, и температуру полученного таким образом раствора доводят до +20°C. Затем добавляют раствор метилалюминоксана (MAO) в толуоле (0,315 мл;  $5 \times 10^{-4}$  моль, эквивалентны примерно 0,029 г) и затем комплекс  $FeCl_2(L1)$  [образец MG215] (1,7 мл раствора в толуоле концентрации 2 мг/мл;  $1 \times 10^{-5}$ , эквивалентны примерно 3,37 мг), полученный так, как описано в примере 5. Все выдерживают при перемешивании магнитной мешалкой при температуре окружающей среды в течение 5 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), и получают 1,36 г полиизопрена для конверсии, равной 100%, имеющего преимущественно альтернирующую *цис*-1,4/3,4-структуру; другие характеристики способа и полученного полиизопрена приводятся в таблице 1.

Фигура 4 показывает спектр FTIR полученного полиизопрена.

Фигура 5 показывает спектры  $^1H$ -ЯМР (вверху) и  $^{13}C$ -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра  $^{13}C$ -NMR.

#### ПРИМЕР 8 (ZG188)

В 25-мл пробирку помещают 2 мл изопрена, эквивалентных примерно 1,36 г. Затем добавляют 13,82 мл толуола, и температуру полученного таким образом раствора доводят до +20°C. Затем добавляют раствор метилалюминоксана (MAO) в толуоле (0,315 мл;  $5 \times 10^{-4}$  моль, эквивалентны примерно 0,029 г) и затем комплекс  $FeCl_2(L2)$  [образец MG212] (1,87 мл раствора в толуоле концентрации 2 мг/мл;  $1 \times 10^{-5}$ , эквивалентны примерно 3,74 мг), полученный так, как описано в примере 6. Все выдерживают при перемешивании магнитной мешалкой при температуре окружающей среды в течение 10 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), и получают 1,36 г полиизопрена для конверсии, равной 100%, имеющего преимущественно альтернирующую *цис*-1,4/3,4-структуру; другие характеристики способа и полученного

полиизопрена приводятся в таблице 1.

Фигура 6 показывает спектр FTIR полученного полиизопрена.

Фигура 7 показывает спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР (вверху) и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра  $^{13}\text{C}$ -NMR.

#### ПРИМЕР 9 (IP294)

В 100-мл пробирку помещают 5 мл изопрена, эквивалентных примерно 3,4 г. Затем добавляют 31,3 мл толуола, и температуру полученного таким образом раствора доводят до  $-10^\circ\text{C}$ . Затем добавляют раствор метилалюминоксана (МАО) в толуоле (0,13 мл;  $2 \times 10^{-4}$  моль, эквивалентны примерно 0,012 г) и затем комплекс  $\text{FeCl}_2(\text{L}_2)$  [образец MG212] (3,6 мл раствора в толуоле концентрации 2 мг/мл;  $2 \times 10^{-5}$ , эквивалентны примерно 7,3 мг), полученный так, как описано в примере 6. Все выдерживают при перемешивании магнитной мешалкой при температуре окружающей среды в течение 240 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba), и получают 2,49 г полиизопрена для конверсии, равной 73,2%, имеющего альтернирующую *цис*-1,4/3,4-структуру; другие характеристики способа и полученного полиизопрена приводятся в таблице 1.

Фигура 8 показывает спектр FTIR полученного полиизопрена.

Фигура 9 показывает спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР (вверху) и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра  $^{13}\text{C}$ -NMR.

#### ПРИМЕР 10 (IP295)

В 100-мл пробирку помещают 5 мл изопрена, эквивалентных примерно 3,4 г. Затем добавляют 31,3 мл гептана, и температуру полученного таким образом раствора доводят до  $+25^\circ\text{C}$ . Затем добавляют раствор метилалюминоксана (МАО) в толуоле (0,13 мл;  $2 \times 10^{-4}$  моль, эквивалентны примерно 0,012 г) и затем комплекс  $\text{FeCl}_2(\text{L}_2)$  [образец MG212] (3,6 мл раствора в толуоле концентрации 2 мг/мл;  $2 \times 10^{-5}$ , эквивалентны примерно 7,3 мг), полученный так, как описано в примере 6. Все выдерживают при перемешивании магнитной мешалкой при температуре окружающей среды в течение 360 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba), и получают

3,4 г полиизопрена для конверсии, равной 100%, имеющего альтернирующую *цис*-1,4/3,4-структуру; другие характеристики способа и полученного полиизопрена приводятся в таблице 1.

Фигура 10 показывает спектр FTIR полученного полиизопрена.

Фигура 11 показывает спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР (вверху) и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра  $^{13}\text{C}$ -NMR.

#### ПРИМЕР 11 (IP205/A)

В 25-мл пробирку помещают 2 мл изопрена, эквивалентных примерно 1,36 г. Затем добавляют 13,82 мл толуола, и температуру полученного таким образом раствора доводят до  $+20^\circ\text{C}$ . Затем добавляют раствор метилалюминоксана (МАО) в толуоле (0,315 мл;  $5 \times 10^{-4}$  моль, эквивалентны примерно 0,029 г) и затем комплекс  $\text{FeCl}_3(\text{L}1)$  [образец MG213] (1,87 мл раствора в толуоле концентрации 2 мг/мл;  $1 \times 10^{-5}$ , эквивалентны примерно 3,74 мг), полученный так, как описано в примере 3. Все выдерживают при перемешивании магнитной мешалкой при температуре окружающей среды в течение 5 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba), и получают 1,36 г полиизопрена для конверсии, равной 100%, имеющего альтернирующую *цис*-1,4/3,4-структуру; другие характеристики способа и полученного полиизопрена приводятся в таблице 1.

Фигура 12 показывает спектр FTIR полученного полиизопрена.

Фигура 13 показывает спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР (вверху) и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра  $^{13}\text{C}$ -NMR.

#### ПРИМЕР 12 (IP206/A)

В 25-мл пробирку помещают 2 мл изопрена, эквивалентных примерно 1,36 г. Затем добавляют 13,72 мл толуола, и температуру полученного таким образом раствора доводят до  $+20^\circ\text{C}$ . Затем добавляют раствор метилалюминоксана (МАО) в толуоле (0,315 мл;  $5 \times 10^{-4}$  моль, эквивалентны примерно 0,029 г) и затем комплекс  $\text{FeCl}_3(\text{L}2)$  [образец MG208] (2 мл раствора в толуоле концентрации 2 мг/мл;  $1 \times 10^{-5}$ , эквивалентны примерно 4 мг), полученный так, как описано в примере 4. Все выдерживают при перемешивании магнитной мешалкой при температуре окружающей среды в течение 5 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель

хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba), и получают 1,36 г полиизопрена для конверсии, равной 100%, имеющего альтернирующую *цис*-1,4/3,4-структуру; другие характеристики способа и полученного полиизопрена приводятся в таблице 1.

Фигура 14 показывает спектр FTIR полученного полиизопрена.

Фигура 15 показывает спектры <sup>1</sup>H-ЯМР (вверху) и <sup>13</sup>C-ЯМР (внизу) полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра <sup>13</sup>C-NMR.

#### ПРИМЕР 13 (IP271)

В 25-мл пробирку помещают 2 мл изопрена, эквивалентных примерно 1,36 г. Затем добавляют 13,9 мл гептана, и температуру полученного таким образом раствора доводят до +20°C. Затем добавляют раствор метилалюминоксана (МАО) в толуоле (0,063 мл;  $1 \times 10^{-4}$  моль, эквивалентны примерно 0,058 г) и затем комплекс FeCl<sub>3</sub>(L2) [образец MG208] (2 мл раствора в толуоле концентрации 2 мг/мл;  $1 \times 10^{-5}$ , эквивалентны примерно 4 мг), полученный так, как описано в примере 4. Все выдерживают при перемешивании магнитной мешалкой при температуре окружающей среды в течение 20 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba), и получают 0,544 г полиизопрена для конверсии, равной 40%, имеющего альтернирующую *цис*-1,4/3,4-структуру; другие характеристики способа и полученного полиизопрена приводятся в таблице 1.

Фигура 16 показывает спектр FTIR полученного полиизопрена.

Фигура 17 показывает спектры <sup>1</sup>H-ЯМР (вверху) и <sup>13</sup>C-ЯМР (внизу) полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра <sup>13</sup>C-NMR.

#### ПРИМЕР 14 (IP269)

В 25-мл пробирку помещают 2 мл изопрена, эквивалентных примерно 1,36 г. Затем добавляют 13,4 мл толуола, и температуру полученного таким образом раствора доводят до +20°C. Затем добавляют раствор триизобутилалюминия (ТИБА) в толуоле (0,07 мл;  $3 \times 10^{-4}$  моль, эквивалентны примерно 0,0595 г) и затем комплекс FeCl<sub>3</sub>(L2) [образец MG208] (1,87 мл раствора в толуоле концентрации 2 мг/мл;  $1 \times 10^{-5}$ , эквивалентны примерно 3,74 мг), полученный так, как описано в примере 4. Все выдерживают при

перемешивании магнитной мешалкой при температуре окружающей среды в течение 2880 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba), и получают 0,481 г полиизопрена для конверсии, равной 35,4%, имеющего альтернирующую *цис*-1,4/3,4-структуру; другие характеристики способа и полученного полиизопрена приводятся в таблице 1.

Фигура 18 показывает спектр FTIR полученного полиизопрена.

Фигура 19 показывает спектры <sup>1</sup>H-ЯМР (вверху) и <sup>13</sup>C-ЯМР (внизу) полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра <sup>13</sup>C-NMR.

#### ПРИМЕР 15

Синтез каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{i}^{30}\text{Bu})_3$

Каталитическую систему  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{i}^{30}\text{Bu})_3$  получают так, как описано в работе Ricci G. et al., “*Polymer Communications*” (1987), Vol. 28, Issue 8, pp. 223-226, упомянутой выше.

Для такой цели в 25-мл пробирку помещают 2-этилгексаноат неодима  $[\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3]$  ( $2,38 \times 10^{-4}$  моль; 0,136 грамм) и гептан (9,6 мл). Полученный таким образом раствор выдерживают при перемешивании при температуре окружающей среды в течение 1 часа. Затем добавляют по каплям раствор хлорида диэтилалюминия ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ) в гептане [ $7,5 \times 10^{-3}$  моль; 0,09 грамм; 0,47 мл раствора в гептане 1/5 (об./об.)]; получают белую/светло-синюю суспензию, которую выдерживают при энергичном перемешивании в течение 15 минут. Затем добавляют триизобутилалюминий (ТИБА) ( $7,1 \times 10^{-3}$  моль; 1,42 грамм; 1,8 мл); все выдерживают при перемешивании при температуре окружающей среды в течение 24 часов, и получают раствор каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{i}^{\text{Bu}})_3$ , имеющий концентрацию неодима, равную 0,02 М.

#### ПРИМЕР 16 (для сравнения)

Синтез полиизопрена, имеющего преимущественно *цис*-1,4-структуру

В 25-мл пробирку помещают 2 мл изопрена, эквивалентных примерно 1,36 г. Затем добавляют 15,5 мл гептана, и температуру полученного таким образом раствора доводят до 0°C. Затем добавляют каталитическую систему  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{i}^{\text{Bu}})_3$  (0,25 мл раствора в гептане, имеющего концентрацию неодима равную 0,02 М;  $5 \times 10^{-6}$  моль), полученную так, как описано в примере 15. Все выдерживают при перемешивании магнитной мешалкой при 0°C в течение 60 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2

мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), и получают 1,03 г полиизопрена для конверсии, равной 75,7%, имеющего преимущественно *cis*-1,4-структуру ( $\geq 97\%$ ).

Фигура 1А показывает спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра  $^{13}\text{C}$ -NMR.

ПРИМЕР 17 (для сравнения)

Синтез полиизопрена, имеющего преимущественно синдиотактическую 3,4-структуру

Полиизопрен, имеющий преимущественно синдиотактическую 3,4-структуру, получают, действуя так, как описано в работе Ricci G. et al., “*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*” (2003), 204-205, pp. 287-293, упомянутой выше.

Для этой цели в 25-мл пробирку помещают 2 мл изопрена, эквивалентных примерно 1,36 г. Температуру полученного таким образом раствора доводят до  $-30^\circ\text{C}$ , затем добавляют раствор метилалюминоксана (МАО) в толуоле (3,8 мл;  $6 \times 10^{-3}$  моль, эквивалентны примерно 0,348 г) и затем комплекс  $\text{FeCl}_2(\text{bipy})_2$  (1,3 мл раствора в толуоле концентрации 2 мг/мл;  $6 \times 10^{-8}$  моль, эквивалентны примерно 2,6 мг). Все выдерживают при перемешивании магнитной мешалкой при  $-30^\circ\text{C}$  в течение 80 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), и получают 1,233 г полиизопрена для конверсии, равной 90,5%, имеющего преимущественно синдиотактическую 3,4-структуру ( $\geq 80\%$ ).

Фигура 1А показывает спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра  $^{13}\text{C}$ -NMR.

ПРИМЕР 18 (для сравнения)

Синтез полиизопрена с превосходно альтернирующей *cis*-1,4-*alt*-3,4-структурой

Полиизопрен с превосходно альтернирующей *cis*-1,4-*alt*-3,4-структурой получают, действуя так, как описано в работе Ricci G. et al., “*Macromolecules*” (2009), Vol. 42(23), pp. 9263-9267, упомянутой выше.

Для этой цели в 50-мл пробирку помещают 5 мл изопрена, эквивалентных примерно 3,4 г. Затем добавляют 6,6 мл толуола, и температуру полученного таким

образом раствора доводят до +22°C. Затем добавляют раствор метилалюминоксана (МАО) в толуоле (0,63 мл;  $1 \times 10^{-3}$  моль, эквивалентны примерно 0,058 г) и затем комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{PrPh}_2)_2$  (5,9 мл раствора в толуоле концентрации 1 мг/мл;  $1 \times 10^{-5}$ , эквивалентны примерно 5,9 мг). Все выдерживают при перемешивании при температуре окружающей среды в течение 140 минут. Затем полимеризацию гасят, добавляя 5 мл метанола, содержащего несколько капель хлороводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулируют, добавляя 60 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba), и получают 2,26 г полиизопрена для конверсии, равной 66,5%, имеющего преимущественно альтернирующую *cis*-1,4-*alt*-3,4-структуру.

Фигура 1А показывает спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР полученного полиизопрена. Таблица 1А показывает интерпретацию различных пиков, присутствующих в олефиновой области спектра  $^{13}\text{C}$ -NMR.

ТАБЛИЦА 1

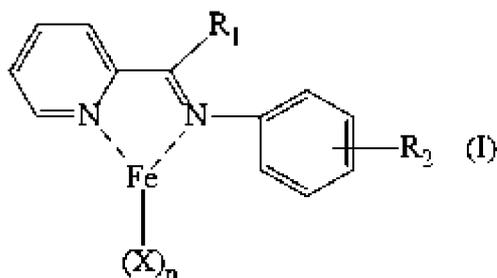
Полимеризация изопрена с каталитическими системами, включающими пиридиновые комплексы железа

Пример	Al/Fe (мол.отнош.)	Время (мин)	Конверсия (%)	<i>cis</i> -1,4 (%)	3,4 (%)	M <sub>w</sub> (г×моль <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>g</sub> (°C)
7	50	5	100	58,5	41,5	260800	1,8	-29,7
8	50	10	100	59,3	40,7	244700	2,0	-31,9
9	10	240	73,2	57,2	42,8	315700	1,7	-30,2
10	10	360	100	58,2	41,8	120600	2,1	-29,6
11	50	5	100	59,1	40,9	369900	1,9	-29,3
12	50	5	100	57,7	42,3	355600	2,0	-29,9
13	10	20	40	56,1	43,9	113700	2,2	-29,0
14	30	2880	35,4	56,2	43,8	142900	2,1	-28,1

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей *cis*-1,4-*alt*-3,4-структурой, включающий полимеризацию изопрена в присутствии каталитической системы, включающей

(а) по меньшей мере один пиридиновый комплекс железа, имеющий общую формулу (I)



в которой

- R<sub>1</sub> выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)-алкильных групп, необязательно замещенных циклоалкильными группами, необязательно замещенными арильными группами;

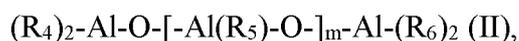
-R<sub>2</sub> выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-алкильных групп;

-X, идентичные или различные, представляют собой атомы галогена, такого как хлор, бром, иод; или их выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)-алкильных групп, групп -OCOR<sub>3</sub> или групп -OR<sub>3</sub>, в которых R<sub>3</sub> выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)-алкильных групп;

-n равен 2 или 3;

(b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических производных алюминия, предпочтительно из

(b1) алюминоксидов, имеющих общую формулу (II):



в которой R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> и R<sub>6</sub>, идентичные или различные, представляют собой атом водорода или атом галогена, такого как хлор, бром, иод, фтор; или их выбирают из линейных или разветвленных (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы необязательно замещены одним или несколькими атомами кремния или германия; и m равен целому числу в интервале от 0 до 1000;

(b2) соединений алюминия, имеющих общую формулу (III):



в которой  $\text{R}_7$  представляет собой атом водорода, или его выбирают из линейных или разветвленных ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, алкиларильных групп, арилалкильных групп, алкоксигрупп;  $\text{R}_8$  и  $\text{R}_9$ , идентичные или различные, выбирают из линейных или разветвленных ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, алкиларильных групп, арилалкильных групп;

где молярное отношение между алюминием, присутствующим в сокатализаторе, и железом, присутствующим в пиридиновом комплексе железа, имеющем общую формулу (I), колеблется от 5 до 60, предпочтительно колеблется от 8 до 55.

2. Способ получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой по п.1, где в указанном пиридиновом комплексе железа, имеющем общую формулу (I),

-  $\text{R}_1$  представляет собой метильную группу, этильную группу, *n*-пропильную группу, *изопропильную* группу, предпочтительно метильную группу;

- $\text{R}_2$  представляет собой метильную группу, этильную группу, *n*-пропильную группу, *изопропильную* группу, предпочтительно метильную группу или *изопропильную* группу;

-X, идентичные, представляют собой атомы галогена, такого как хлор, бром, иод; предпочтительно атомы хлора;

-n равен 2 или 3.

3. Способ получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой по п. 1 или 2, где указанные алюминоксаны, имеющие общую формулу (II), выбирают из метилалюминоксана (MAO), этилалюминоксана, *n*-бутилалюминоксана, тетра*изобутил*алюминоксана (TIBAO), *трет*-бутилалюминоксана, тетра(2,4,4-триметилпентил)алюминоксана (TIOAO), тетра(2,3-диметилбутил)алюминоксана (TDMBAO), тетра(2,3,3-триметилбутил)алюминоксана (TTMBAO) или их смесей, предпочтительно метилалюминоксана (MAO).

4. Способ получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой по п. 1 или 2, где указанные соединения алюминия, имеющие общую формулу (III), выбирают из гидрида диэтилалюминия, гидрида ди-*n*-пропилалюминия, гидрида ди-*n*-бутилалюминия, гидрида ди*изобутил*алюминия (DIBAH), гидрида дифенилалюминия, гидрида ди-*n*-толилалюминия, гидрида дибензилалюминия, гидрида фенил-*n*-пропилалюминия, гидрида *n*-толилэтилалюминия, гидрида *n*-толил-*n*-пропилалюминия, гидрида *n*-толилизопропилалюминия, гидрида бензилэтилалюминия, гидрида бензил-*n*-пропилалюминия, гидрида бензилизопропилалюминия, этоксида

диэтилалюминия, этоксида диизобутилалюминия, этоксида дипропилалюминия, триметилалюминия, триэтилалюминия (TEA), три-*n*-пропилалюминия, триизобутилалюминия (TIBA), три-*n*-бутилалюминия, трипентилалюминия, тригексилалюминия, трициклогексилалюминия, триоктилалюминия, трифенилалюминия, три-*n*-толилалюминия, трибензилалюминия, этилдифенилалюминия, этилди-*n*-толилалюминия, этилдибензилалюминия, диэтилфенилалюминия, диэтил-*n*-толилалюминия, диэтилбензилалюминия или их смесей; предпочтительно триизобутилалюминия (TIBA).

5. Способ получения полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой по любому из предшествующих пп., где

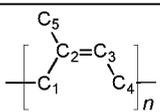
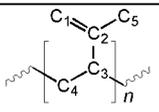
- указанный способ осуществляют в присутствии по меньшей мере одного инертного органического растворителя, выбранного из насыщенных алифатических углеводородов, таких как бутан, пентан, гексан, гептан или их смеси; насыщенных циклоалифатических углеводородов, таких как циклопентан, циклогексан или их смеси; моноолефинов, таких как, 1-бутен, 2-бутен или их смеси; ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол, ксилол или их смеси; галогенированных углеводородов, таких как дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерода, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смеси; предпочтительно гексана, гептана, толуола; и/или

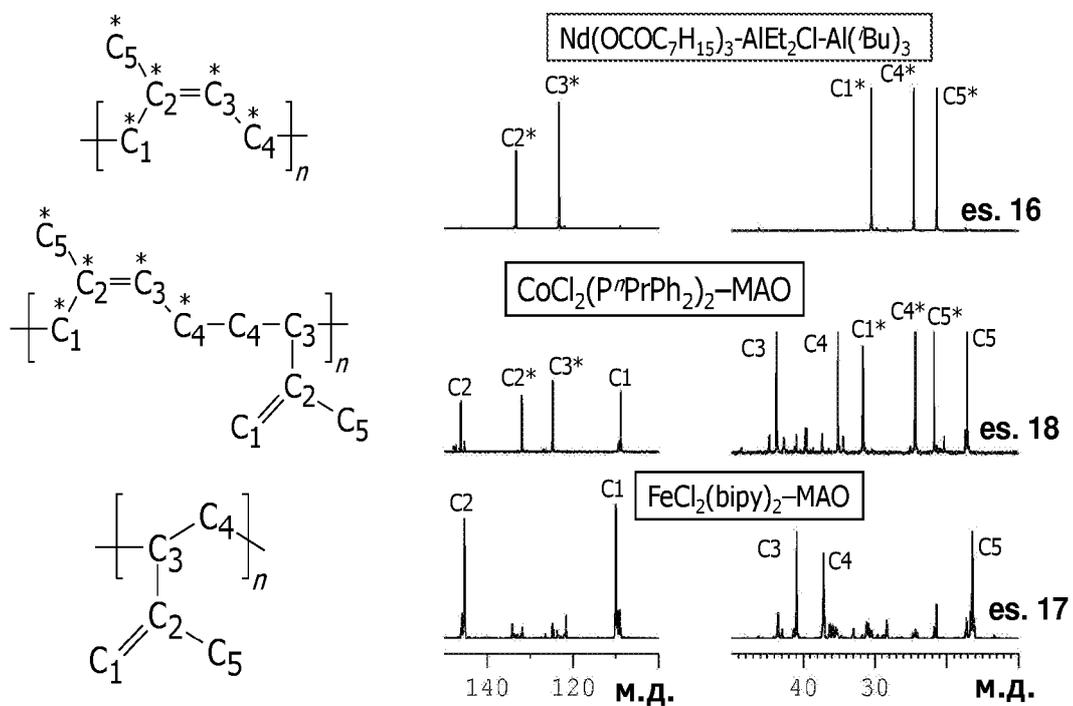
- в указанном способе концентрация изопрена в указанном инертном органическом растворителе колеблется от 5 мас.% до 50 мас.%, предпочтительно колеблется от 10 мас.% до 20 мас.% относительно общей массы смеси изопрена и инертного органического растворителя; и/или

- указанный способ выполняют при температуре, колеблющейся от -30°C до +60°C, предпочтительно колеблющейся от -20°C до +30°C.

6. Применение полиизопрена с преимущественно альтернирующей *цис*-1,4-*alt*-3,4-структурой, полученного согласно способу по любому из предшествующих пп., для производства шин, в частности, протекторов, а также в обувной отрасли, в частности, при производстве подошв для обуви.

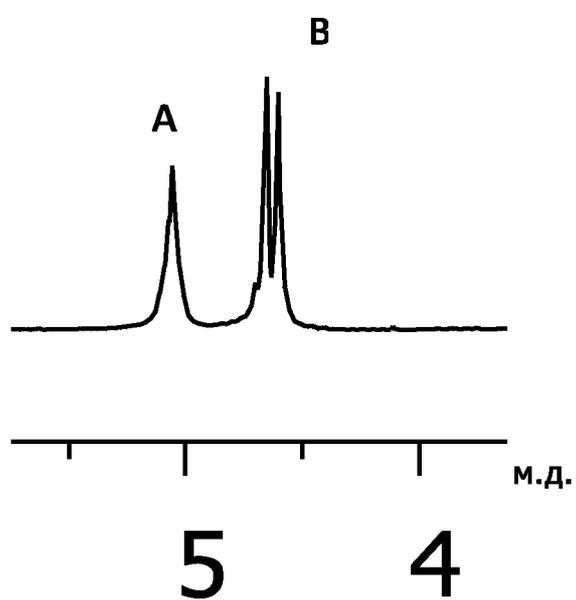
Таблица 1А

	<i>cis</i> -1,4		3.4	
				
Пример	C2	C3	C1	C2
(для 16 сравнения)	133.3	123.3	-	-
(для 17 сравнения)	-	-	110.0	145.3
(для 18 сравнения)	131.9	124.7	108.9	146.1
7 -14 (изобретение)	131.9	124.7	108.9	146.1
	133.3	123.3		
	133.5	123.6		
	131.1	124.4		

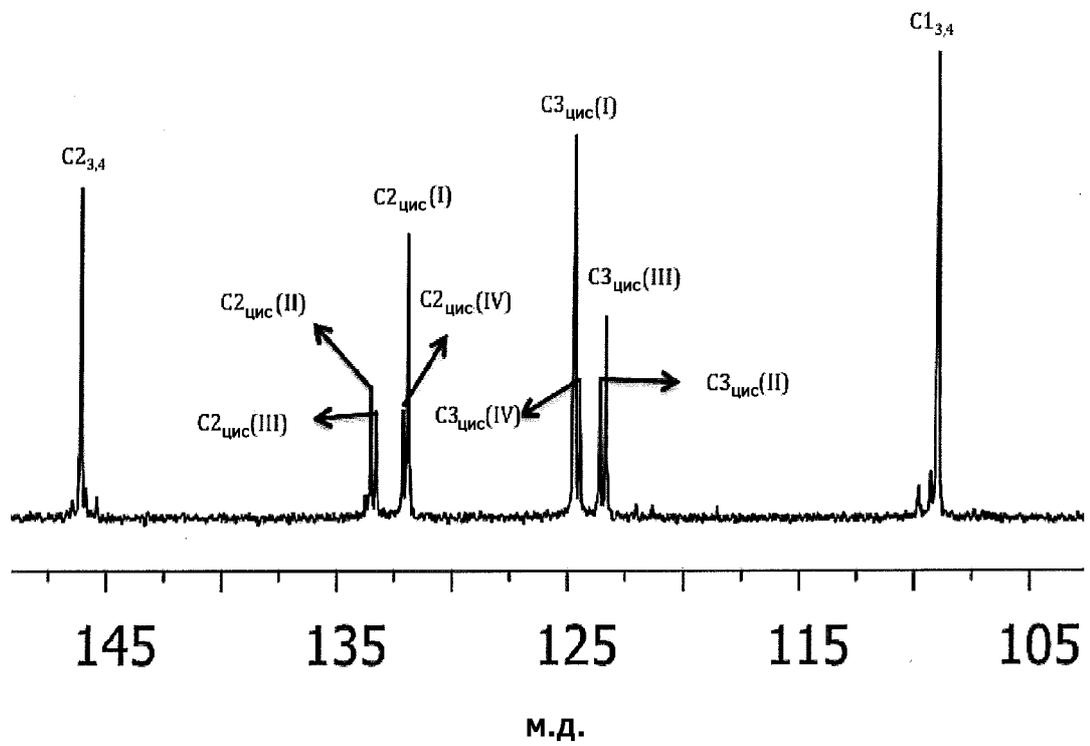


Фиг. 1А

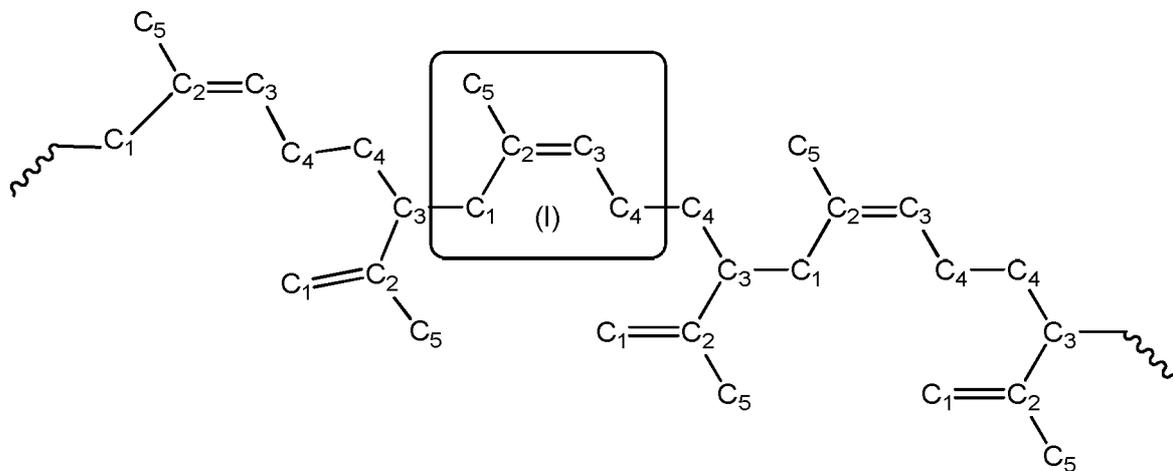
$$\% 3,4 = [B/(2A+B)] \times 100$$



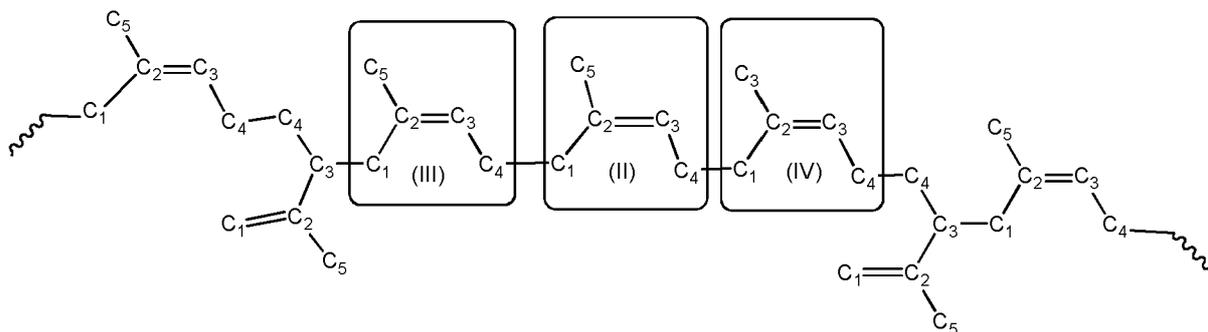
ФИГ. 1



Фиг. 2

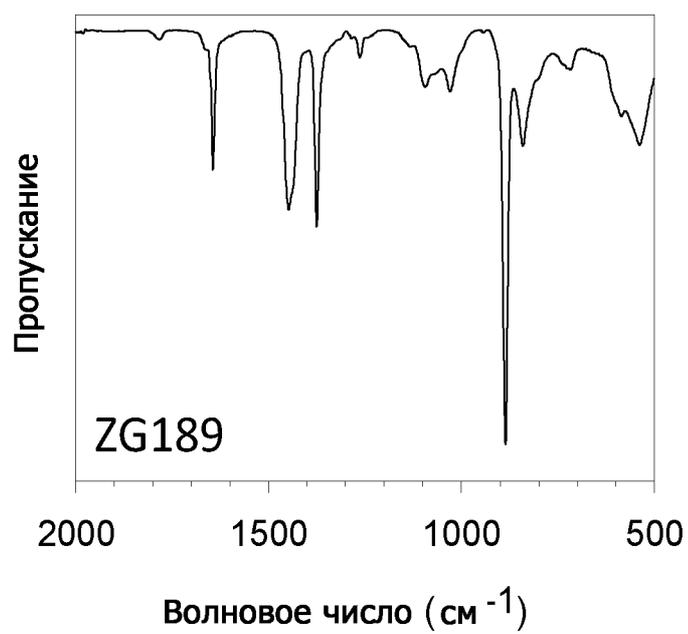


альтернирующая *цис*-1,4-*alt*-3,4 последовательность

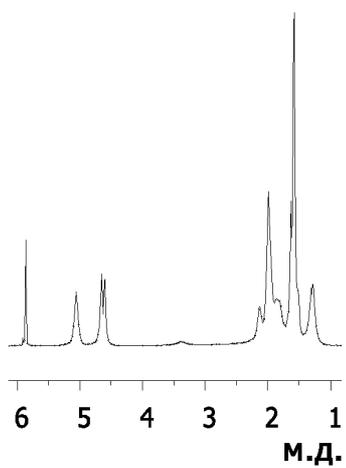
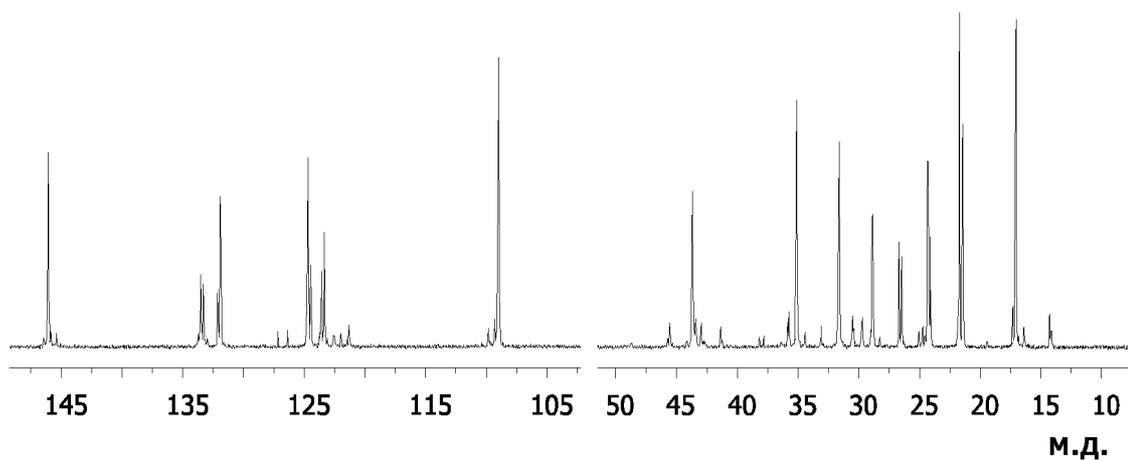


*цис*-1,4 последовательности с альтернирующей структурой

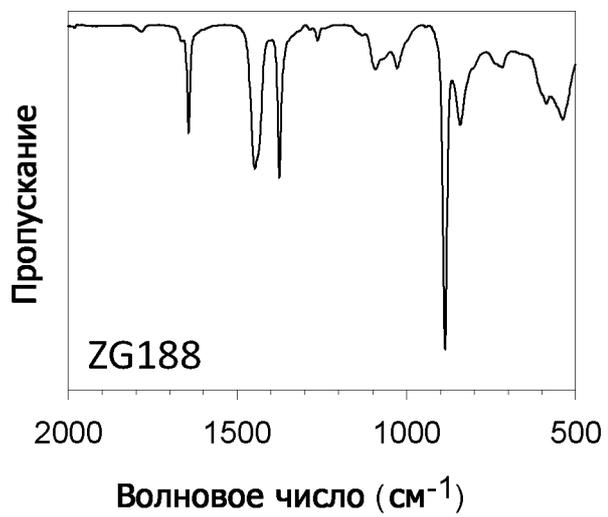
Фиг. 3

**Фиг. 4**

ZG189

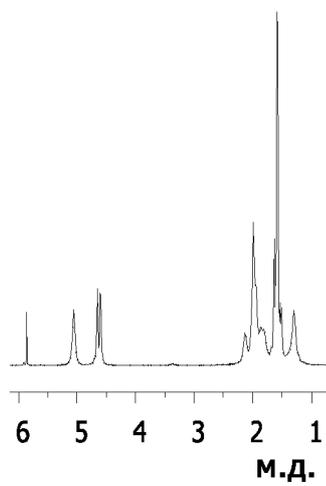
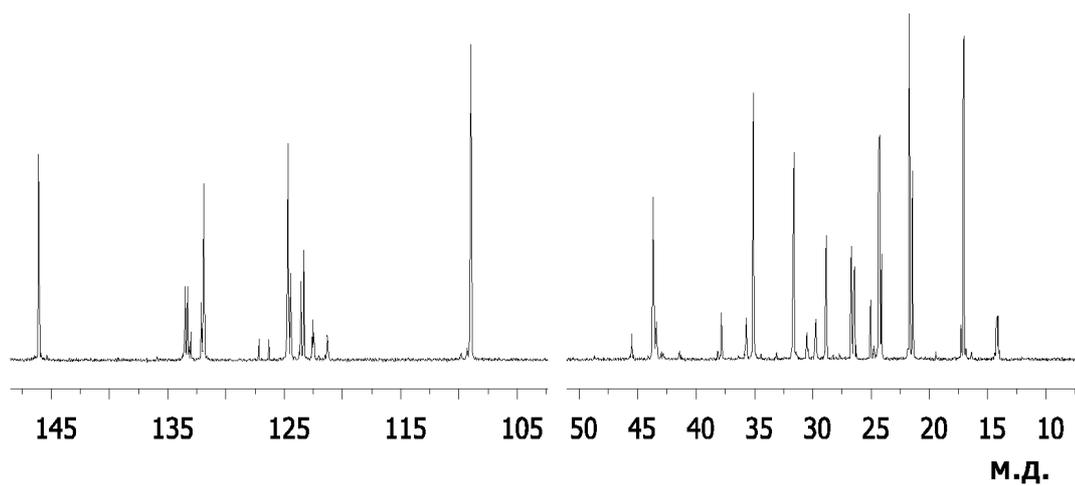


Фиг. 5

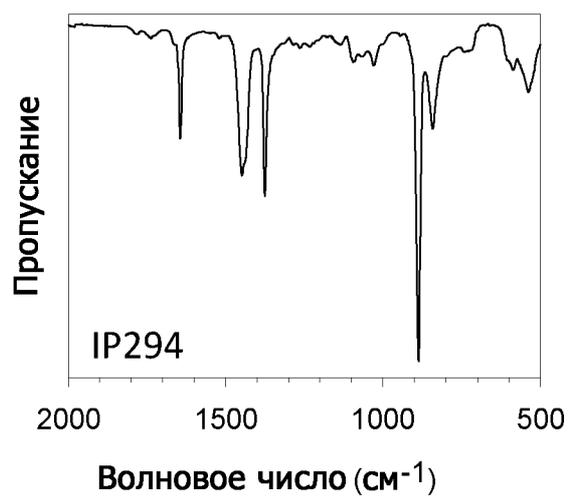


**Фиг. 6**

ZG188



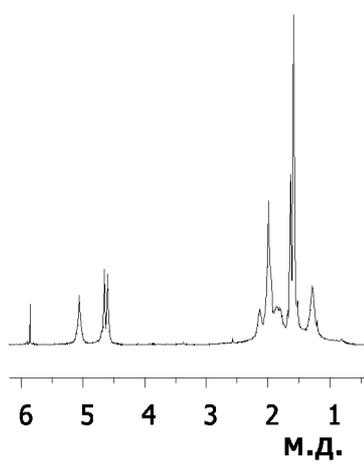
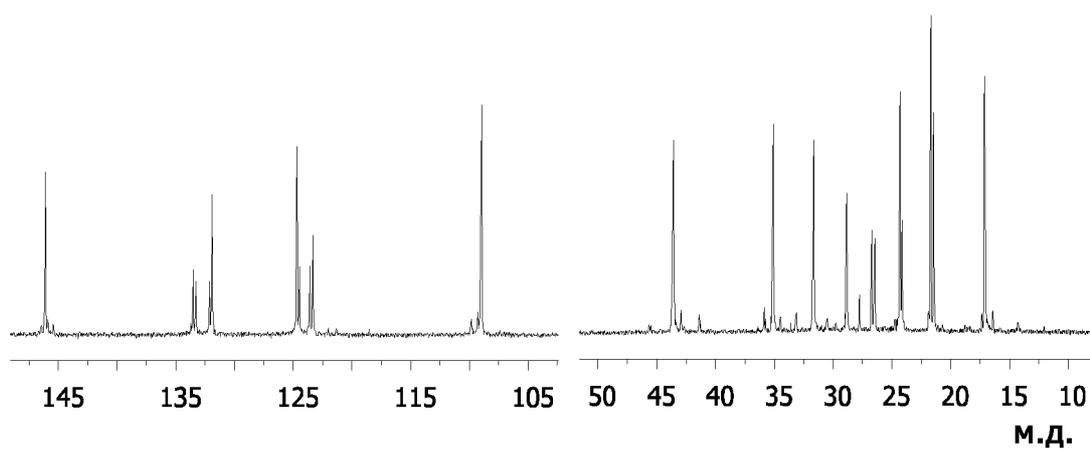
**Фиг. 7**



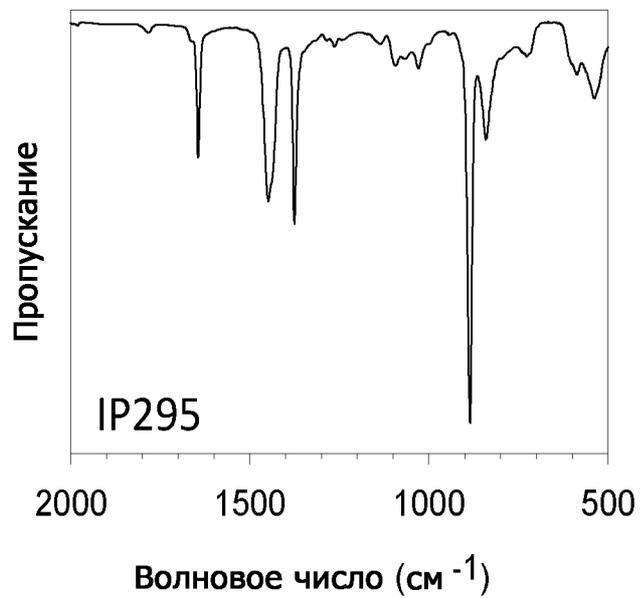
**ФИГ. 8**

11/21

IP294

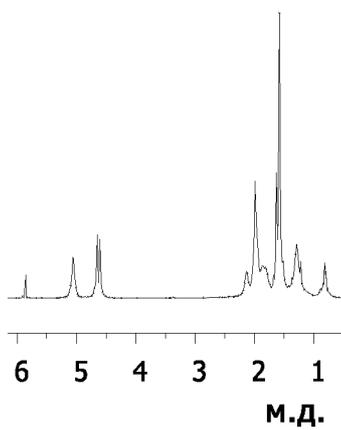
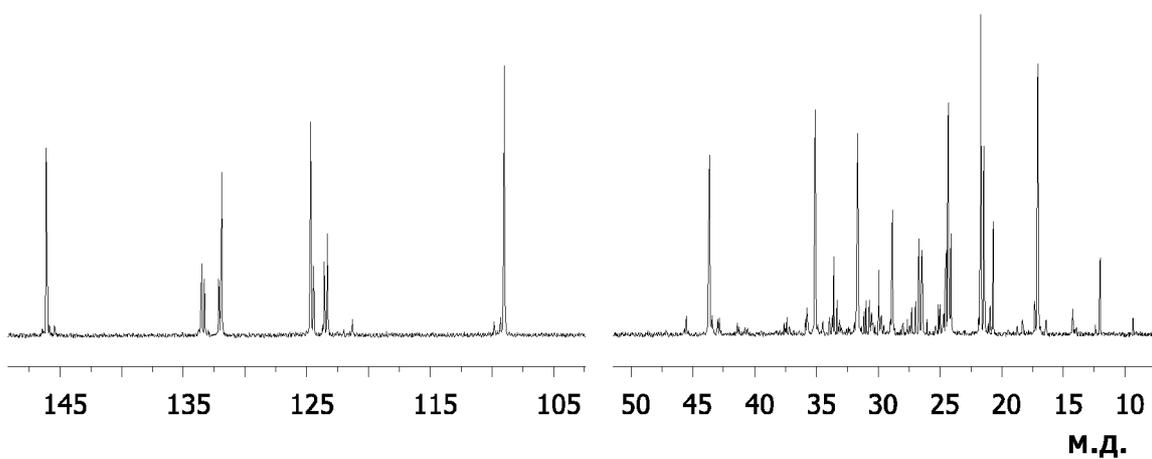


**Фиг. 9**

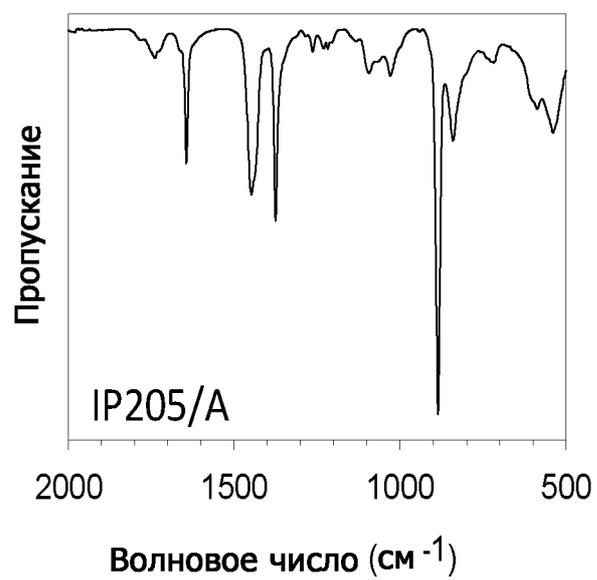


**Фиг. 10**

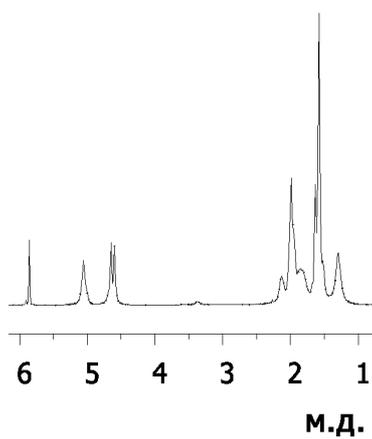
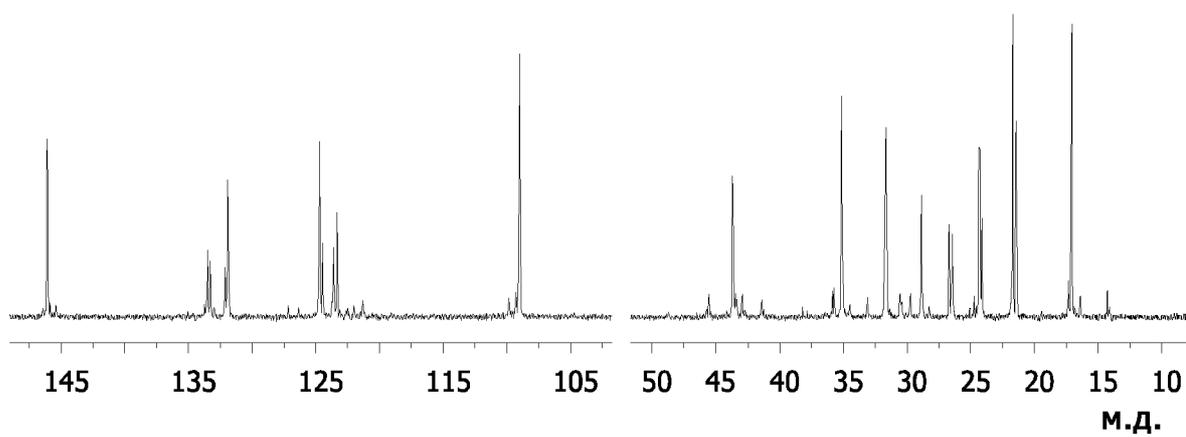
IP295



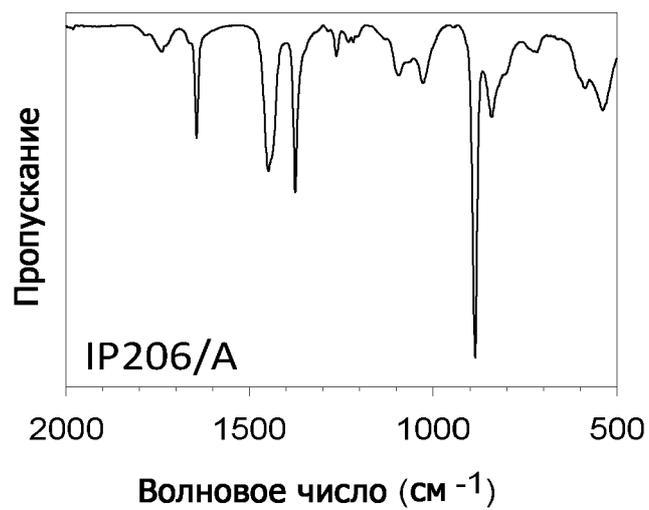
**Фиг. 11**

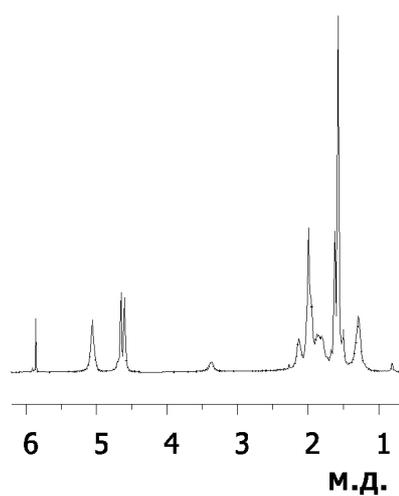
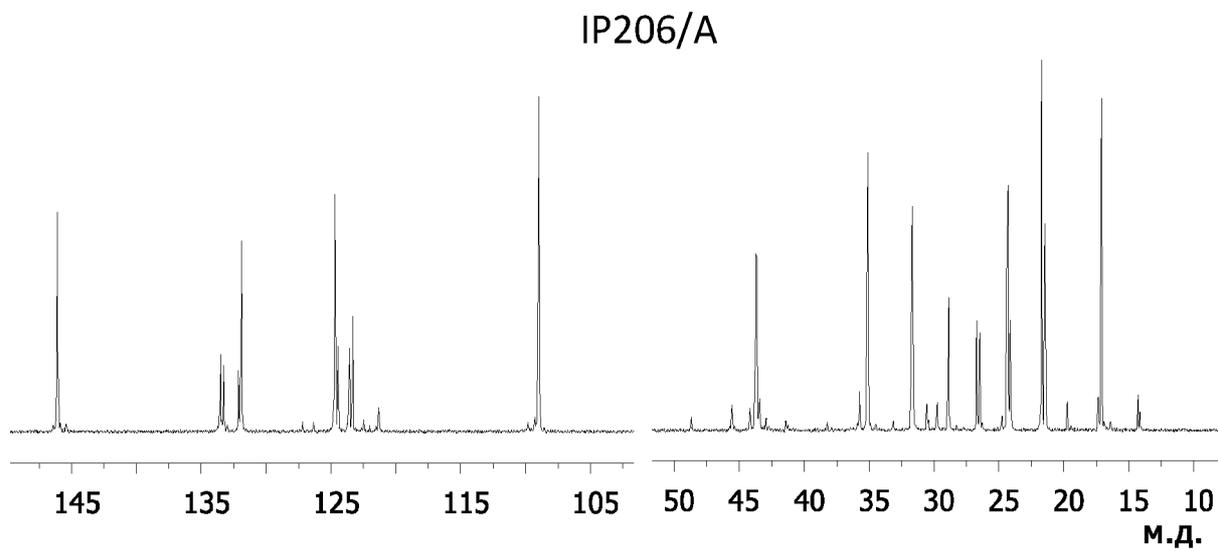
**Фиг. 12**

IP205/A

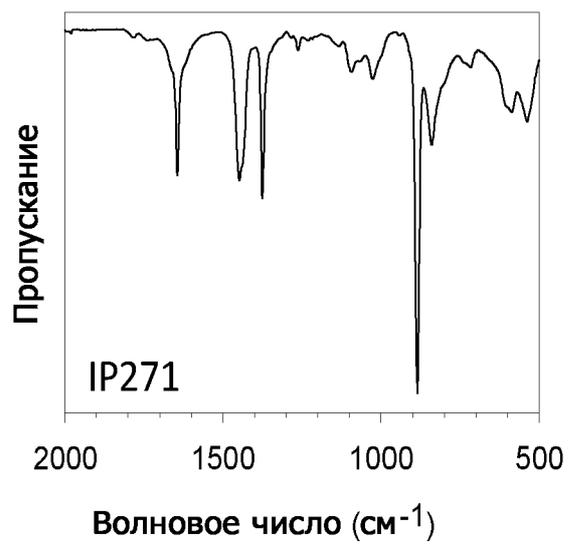


**Фиг. 13**

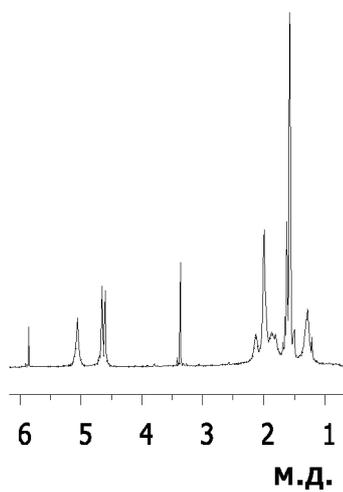
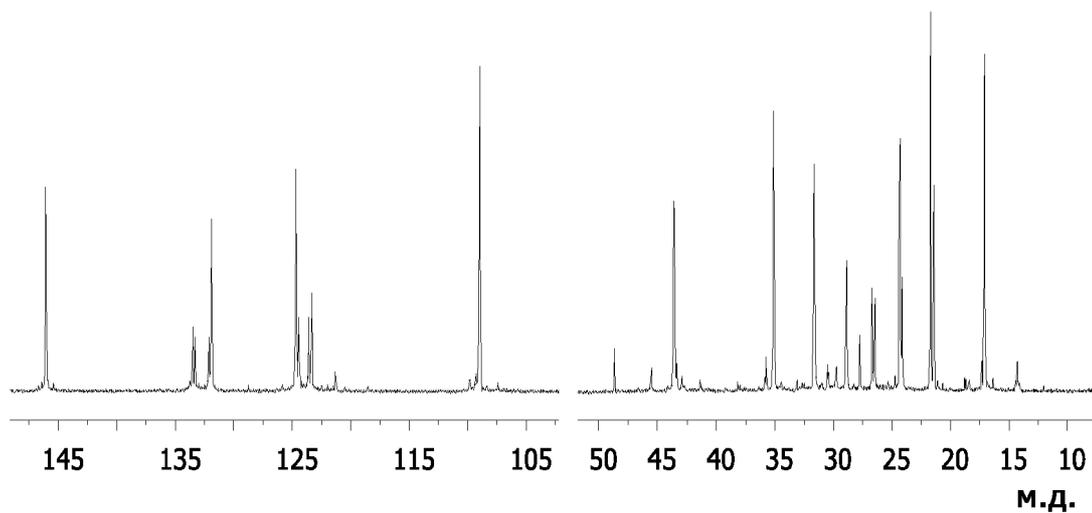
**Фиг. 14**



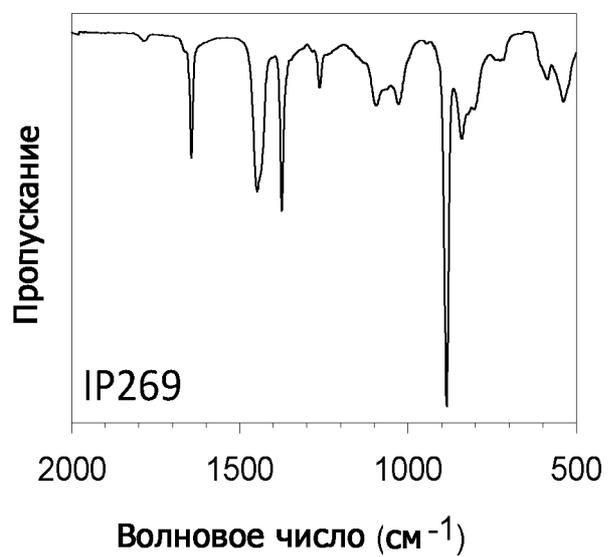
**Фиг. 15**

**Фиг. 16**

IP271

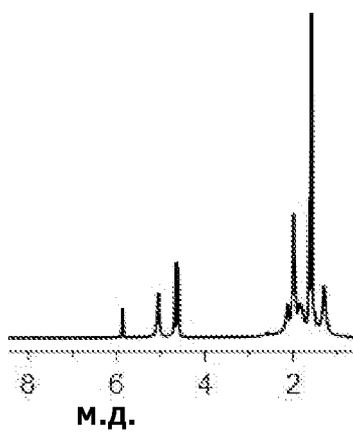
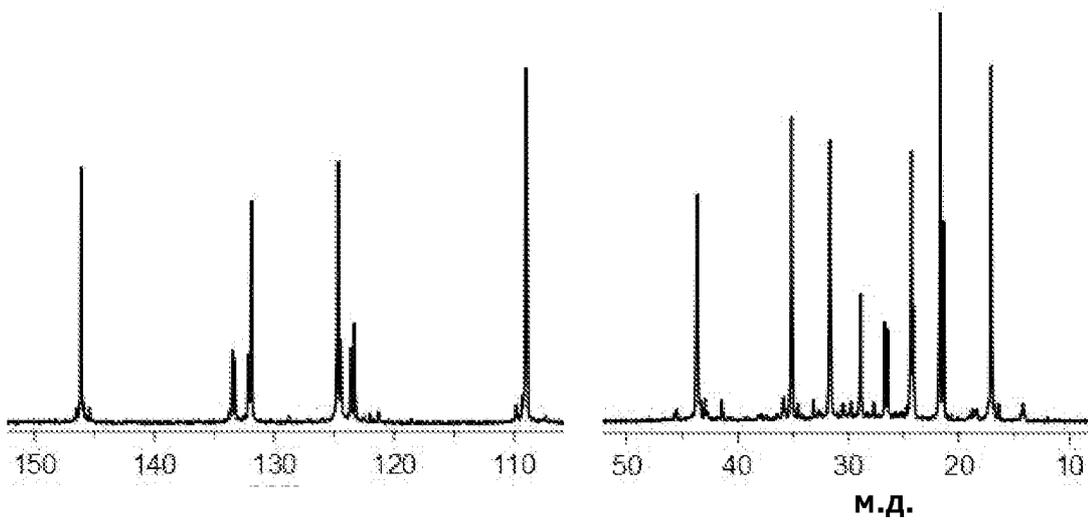


**Фиг. 17**



**ФИГ. 18**

IP269



ФИГ. 19