

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036489**(13) **B9**

**(12) ИСПРАВЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К
ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в формуле: п.7

(51) Int. Cl. **C08F 136/06** (2006.01)
C08F 136/08 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)

(48) Дата публикации исправления
2020.12.24, Бюллетень №12'2020

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.11.17

(21) Номер заявки
201891361

(22) Дата подачи заявки
2016.12.23

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ (СО)ПОЛИМЕРОВ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ В
ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ БИС-
ИМИНОВЫЙ КОМПЛЕКС ВАНАДИЯ**

(31) 102015000087762

(32) 2015.12.24

(33) IT

(43) 2018.12.28

(86) PCT/IB2016/057991

(87) WO 2017/109767 2017.06.29

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
**Риччи Джованни, Леоне Джузеппе,
Соммацци Анна, Маси Франческо
(IT)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)**

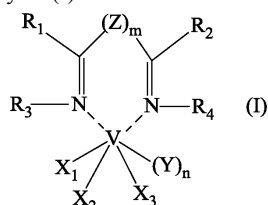
(56) EP-A1-1367069

ELENA COLAMARCO ET AL.:
"Homo- and Copolymerization of Butadiene
Catalyzed by an Bis(imino)pyridyl Vanadium
Complex", MACROMOLECULAR RAPID
COMMUNICATIONS, WILEY - V C H VERLAG
GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 25, no. 2, 1 January
2004 (2004-01-01), pages 450-454, XP002756020,
ISSN: 1022-1336, DOI: 10.1002/MARC.200300022
[retrieved on 2004-01-26], cited in the application, the
whole document

STEFANO MILIONE ET AL.: "Synthesis
of [alpha]-diimine V(iii) complexes and their role
as ethylene polymerisation catalysts", JOURNAL
OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON
TRANSACTIONS, no. 8, 9 April 2002 (2002-04-09),
pages 1839-1846, XP055291312, GB, ISSN:
1472-7773, DOI: 10.1039/b105931a, the whole
document

WO-A1-2014097199

(57) Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов, включающий полимеризацию по меньшей мере одного сопряженного диена в присутствии каталитической системы, включающей по меньшей мере один бис-иминовый комплекс ванадия общей формулы (I)



где m равен 0 или 1; Z представляет -CR₅R₆ группу, в которой R₅ и R₆, одинаковые или различные, представляют собой атом водорода; или C₁-C₂₀-алкильную группу, линейную или разветвленную; или двухвалентную карбоциклическую ароматическую группу; R₁ и R₂, одинаковые или различные, представляют собой атом водорода; или их выбирают из C₁-C₂₀-алкильных групп, линейных или разветвленных; R₃ и R₄, одинаковые или различные, выбирают из фенильных групп, возможно замещенных линейными или разветвленными C₁-

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

B9**036489****036489****B9**

C₂₀-алкильными группами; X₁, X₂ и X₃, одинаковые или различные, представляют собой атом галогена, такой как хлор, бром, йод; Y представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ); n равен 0 или 1.

036489 B9

036489 B9

Изобретение относится к способу получения (со)полимеров сопряженных диенов.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу получения (со)полимеров сопряженных диенов, включающему полимеризацию по меньшей мере одного сопряженного диена в присутствии каталитической системы, включающей бис-иминовый комплекс ванадия.

Известно, что стереоспецифическая полимеризация сопряженных диенов является очень важным процессом в химической промышленности, позволяющим получать продукты, которые являются одними из наиболее широко используемых каучуков.

Указанная стереоспецифическая полимеризация позволяет получать полимеры с различной структурой, а именно структурой транс-1,4, структурой цис-1,4, структурой 1,2 и, в случае асимметричных сопряженных диенов (например, изопрена), структурой 3,4.

Каталитические системы на основе ванадия известны давно в области (со)полимеризации сопряженных диенов за их способность обеспечивать диеновые (со)полимеры со структурой транс-1,4, и эти системы на сегодняшний день являются наиболее широко используемыми системами для получения транс-1,4 полибутадиена, как описано, например, в Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, pag. 53-108.

Гетерогенные каталитические системы, полученные путем объединения галогенидов ванадия [например, хлорида ванадия (III) (VCl_3), хлорида ванадия (IV) (VCl_4)] с алкилалюминием [например, триэтилалюминием ($AlEt_3$), диэтилалюминийхлоридом ($AlEt_2Cl$)], обеспечивают транс-1,4 полибутадиен (содержание транс-1,4 звеньев равно 97-100%), который является кристаллическим, имеет высокую молекулярную массу и температуру (T_m) плавления приблизительно $145^\circ C$. Более подробную информацию, касающуюся указанных каталитических систем, можно найти, например, в Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1958), Vol. 40, page 362 and "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, page 195; Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), Vol. 41, page 116 and "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, page 15619.

С использованием гомогенных каталитических систем, таких как, например, ванадий(III)хлорид(трис-тетрагидрофуран)/диэтилалюминийхлорид ($VCl_3(THF)_3/AlEt_2Cl$), ванадий(III)(трис-ацетилацетонат)/диэтилалюминийхлорид [$V(acac)_3/AlEt_2Cl$] и ванадий(III)(трис-ацетилацетонат)/метилалюмоксан, [$V(acac)_3/MAO$] может быть получен полибутадиен с высоким содержанием транс-1,4 звеньев, но с более низкой молекулярной массой. Более подробную информацию, касающуюся указанных каталитических систем, можно найти, например, в Natta G. et al., "Atti Accademia Nazionale dei Lincei - Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali" (1961), Vol. 31(5), page 189 и "Chemical Abstract" (1962), Vol. 57, page 4848; Porri L. et al., "Die Makromolekulare Chemie" (1963), Vol. 61(1), pag. 90-103; Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1991), Vol. 32, pag. 514-517; Ricci G. et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2007), Vol. 45(20), pag. 4635-4646.

Некоторые из указанных выше гомогенных каталитических систем, например ванадий(III)(трис-ацетилацетонат)/триэтилалюминий [$V(acac)_3/AlEt_3$], представляют определенный интерес для получения 1,2-полибутадиена, как описано, например, в Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), Vol. 41, page 526 and "Chemical Abstract" (1960), Vol. 54, page 1258.

Каталитические системы, полученные путем объединения производных циклопентадиенилванадия, таких как, например, бис-(циклопентадиенил)хлорванадий/метилалюмоксан (VCp_2Cl/MAO) и циклопентадиенилдихлор(трис-триэтилфосфин)ванадия(III)/метилалюмоксан [$VCpCl_2(PEt_3)_3/MAO$], позволяют обеспечить полибутадиен преимущественно со структурой цис-1,4 (содержание цис-1,4 звеньев равно приблизительно 85%). Более подробную информацию, касающуюся указанных каталитических систем, можно найти, например, в Ricci G. et al., "Polymer" (1996), Vol. 37(2), pag. 363-365; Porri L. et al., "Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization" (1999), Kaminsky W. Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pag. 519-530; Porri L. et al., "Metallocene-Based Polyolefins" (2000), Scheirs J. and Kaminsky W. Eds., John Wiley & Sons Ltd., pag. 115-141.

Также известно, что каталитические системы на основе ванадия также активны в отношении полимеризации изопрена. В частности, каталитическая система триалкилалюминий/ванадий(III)хлорид (AlR_3/VCl_3 , где R - метил, этил, пропил, бутил, предпочтительно этил), обеспечивает полиизопрен с высоким содержанием транс-1,4 звеньев, даже если уровень активности довольно низкий. Предпочтительно указанную полимеризацию осуществляют при использовании молярного отношения Al/V, составляющего предпочтительно от 3 до 6, в присутствии алифатического растворителя (например, н-гептана), при относительно низкой температуре, предпочтительно в диапазоне от 20 до $50^\circ C$. Фактически, при температуре свыше $50^\circ C$ ванадий-углеродные связи становятся нестабильными, ванадий (III) превращается в ванадий (II), который является неактивным веществом с каталитической точки зрения, и скорость полимеризации быстро падает.

Недавно, для повышения стойкости каталитических систем на основе ванадия к температуре, было изучено несколько новых систем на основе комплексов трихлорида ванадия с лигандами, содержащими атомы азота в качестве донорных атомов (например, пиридин-бис-имины, бис-имины), в сочетании с подходящими алкилирующими агентами [например, хлорид диэтилалюминия ($AlEt_2Cl$)]: были получены интересные и обнадеживающие результаты, и эти новые системы доказали свою активность при гомо- и сополимеризации этилена, обеспечивая эластомерные полиолефины, представляющие определенный

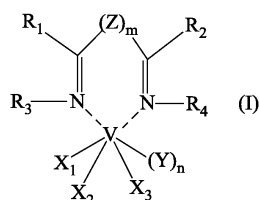
интерес с прикладной точки зрения, как описано, например, в Milione S. et al., "Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions" (2002), Issue 8, pag. 1839-1846; Redshaw C. et al., "Olefin Upgrading Catalysis by Nitrogen-based Metal Complexes 1", Chapter 4, "Imine-Based Vanadium Catalyst for α -olefin Polymerization" (2011), Giambastiani G. and Cámpora J. Eds., Springer Science + Business Media B. V., pag. 153-195.

В Colamarco E. et al., in "Macromolecular Rapid Communications" (2004), Vol. 25, pag. 450-454, раскрыт комплекс ванадия с лигандом, содержащим азот, т.е. бис-(имино)пиридиновый комплекс ванадия (III), активированный различными сокатализаторами [например, хлорид диэтилалюминия (AlEt_2Cl), трихлорид триэтилдиалюминия ($\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$), метилалюмоксан (MAO)], способствующий 1,4-полимеризации бутадиена при решительно низких значениях каталитической активности.

Поскольку (со)полимеры сопряженных диенов, в частности полибутадиен и полиизопрен, можно с преимуществами использовать для изготовления шин, в частности для протекторов шин, а также в обувной промышленности (например, при изготовлении подошв для обуви), изучение новых каталитических систем, способных обеспечить указанные (со)полимеры, по-прежнему представляет большой интерес.

В настоящее время заявителем обнаружено, что получение (со)полимеров сопряженных диенов, таких как, например, линейный или разветвленный полибутадиен или полиизопрен, с преимущественным содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев, т.е. имеющих содержание транс-1,4 и цис-1,4 звеньев $\geq 65\%$, предпочтительно от 70 до 90%, может быть целесообразно проводить в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один бис-иминовый комплекс ванадия общей формулы (I), указанной ниже.

Таким образом, в настоящем изобретении предложен способ получения (со)полимеров сопряженных диенов, включающий полимеризацию по меньшей мере одного сопряженного диена в присутствии каталитической системы, включающей по меньшей мере один бис-иминовый комплекс ванадия общей формулы (I)



где m равен 0 или 1;

Z представляет собой $-\text{CR}_5\text{R}_6$ группу, в которой R_5 и R_6 , одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, или C_1 - C_{20} -алкильную группу, линейную или разветвленную, или двухвалентную карбоциклическую ароматическую группу;

R_1 и R_2 , одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, или их выбирают из C_1 - C_{20} -алкильных групп, линейных или разветвленных;

R_3 и R_4 , одинаковые или различные, выбирают из фенильных групп, возможно замещенных линейными или разветвленными C_1 - C_{20} -алкильными группами;

X_1 , X_2 и X_3 , одинаковые или различные, представляют собой атом галогена, такой как хлор, бром, йод;

Y представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ);

n равен 0 или 1.

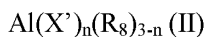
Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения определения численных диапазонов всегда включают предельные значения, если не указано иное.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения, термин "включающий" также включает термины "которые в основном состоят из" или "которые состоят из".

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанная каталитическая система может включать по меньшей мере один сокатализатор (b), выбираемый из органических соединений элемента M' , отличного от углерода, причем указанный элемент M' выбирают из элементов, принадлежащих группам 2, 12, 13 или 14 Периодической таблицы элементов, предпочтительно из бора, алюминия, цинка, магния, галлия, олова, еще более предпочтительно из алюминия, бора.

В общем, получение каталитической системы, содержащей бис-иминовый комплекс ванадия общей формулы (I) и сокатализатор (b), предпочтительно осуществляют в инертной жидкой среде, более предпочтительно в углеводородном растворителе. Выбор бис-иминового комплекса ванадия общей формулы (I) и сокатализатора (b), так же как и конкретного используемого способа, осуществляют в зависимости от молекулярных структур и требуемого результата, в соответствии с тем, что по аналогии описано в литературе, доступной специалисту в данной области техники, для других комплексов переходных металлов с иминовыми лигандами, например, в L.K. Johnson et al., in the "Journal of the American Chemical Society" (1995), Vol. 117, pag. 6414-6415, and by G. van Koten et al., in "Advances in Organometallic Chemistry" (1982), Vol. 21, pag. 151-239.

В соответствии с еще одним предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный сокатализатор (b) выбирают из (b₁): алкилов алюминия общей формулы (II)



где X' представляет собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, фтор; R₈ выбирают из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно являются замещенными одним или более атомами кремния или германия, и n представляет собой целое число от 0 до 2.

В соответствии с еще одним предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный сокатализатор (b) выбирают из (b₂): органических кислородсодержащих соединений элемента M', отличного от углерода, относящегося к группе 13 или 14 Периодической таблицы элементов; предпочтительно из органических кислородсодержащих соединений алюминия, галлия, олова. Указанные органические кислородсодержащие соединения (b₂) могут быть определены как органические соединения M', где последний соединен по меньшей мере с одним атомом кислорода и по меньшей мере с одной органической группой, состоящей из алкильной группы, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно метилом.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный сокатализатор (b) выбирают из (b₃): соединений или смесей металлоорганических соединений элемента M', отличного от углерода, способных вступать в реакцию с бис-иминовым комплексом ванадия общей формулы (I), удаляя из него σ-связь с заместителем X₁, X₂ или X₃, с получением, с одной стороны, по меньшей мере одного нейтрального соединения, а с другой стороны, ионного соединения, состоящего из катиона, содержащего металл (V), координированный лигандом, и не координированного органического аниона, содержащего металл M', отрицательный заряд которого делокализован в многоцентровой структуре.

Следует отметить, что для цели настоящего изобретения и последующей формулы изобретения термин "Периодическая таблица элементов" относится к Периодической таблице элементов ИЮПАК, версия от 1 июня 2012 года, представленной на веб-сайте: www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf.

Термин "двухвалентная ароматическая группа" означает ароматическую карбоциклическую группу, содержащую одно или более ароматических колец. Указанная двухвалентная ароматическая группа, возможно, является замещенной одной или более группами, одинаковыми или различными, выбираемыми из атомов галогена, таких как, например, фтор, хлор, бром; гидроксильными группами; C₁-C₁₂-алкильными группами; C₁-C₁₂-алкоксигруппами; цианогруппами; аминогруппами; нитрогруппами. Конкретными примерами двухвалентных ароматических групп являются: орто-фенилен, мета-фенилен, метилфенилен, триметилфенилен, метоксифенилен, гидроксифенилен, фенилоксифенилен, фторфенилен, хлорфенилен, бромфенилен, нитрофенилен, диметиламинфенилен, нафтилен, фенилнафтилен, фенантранилен, антраценилен.

Термин "C₁-C₂₀-алкильные группы" означает алкильные группы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, линейные или разветвленные. Конкретными примерами C₁-C₂₀-алкильных групп являются 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 C₁-C₂₀-алкильные группы" означает алкильные группы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные, в которых по меньшей мере один из атомов замещен атомом галогена, таким как, например, фтор, хлор, бром, предпочтительно фтор, хлор. Конкретными примерами C₁-C₂₀-алкильных групп, возможно содержащих гетероатом, являются фторметил, дифторметил, трифторметил, трихлорметил, 2,2,2-трифторэтил, 2,2,2-трихлорэтил, 2,2,3,3-тетрафторпропил, 2,2,3,3,3-пентафторпропил, перфторфенил, перфтороктил, перфтордецил.

Термин "циклоалкильные группы" означает циклоалкильные группы, содержащие от 3 до 30 атомов углерода. Указанные циклоалкильные группы возможно могут быть замещены одной или более группами, одинаковыми или различными, выбираемыми из атомов галогена; гидроксильных групп; C₁-C₁₂-алкильных групп; C₁-C₁₂-алкоксильных групп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Конкретными примерами циклоалкильных групп являются циклопропил, 2,2-дифторциклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, гексаметилцилогексил, пентаметилциклопентил, 2-циклооктилэтил, метилцилогексил, метоксицилогексил, фторцилогексил, фенилцилогексил.

Термин "арильные группы" означает ароматические карбоциклические группы. Указанные ароматические карбоциклические группы, возможно, могут быть замещены одной или более группами, одинаковыми или различными, выбираемыми из атомов галогена, таких как, например, фтор, хлор, бром; гидроксильных групп; C₁-C₁₂-алкильных групп; C₁-C₁₂-алкоксигрупп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Конкретными примерами арильных групп являются: фенил, метилфенил, триметилфенил, метоксифенил, гидроксифенил, фенилоксифенил, фторфенил, хлорфенил, бромфенил, нитрофенил, диметиламинофенил, нафтил, фенилнафтил, пенантрен, антрацен.

Термин "цикл" подразумевает систему, содержащую кольцо, включающее от 3 до 6 атомов углерода или от 4 до 6 атомов углерода, возможно содержащее, помимо атомов углерода, другие гетероатомы, выбираемые из азота, кислорода, серы, кремния, селена, фосфора. Конкретными примерами цикла явля-

ются пиридин, тиадиазол.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный сопряженный диен можно выбирать, например, из 1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена), 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, цикло-1,3-гексадиена или их смесей. 1,3-Бутадиен, изопрен являются предпочтительными.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения в указанном бис-иминовом комплексе ванадия общей формулы (I)

R_1 и R_2 , одинаковые, представляют собой метильную группу;

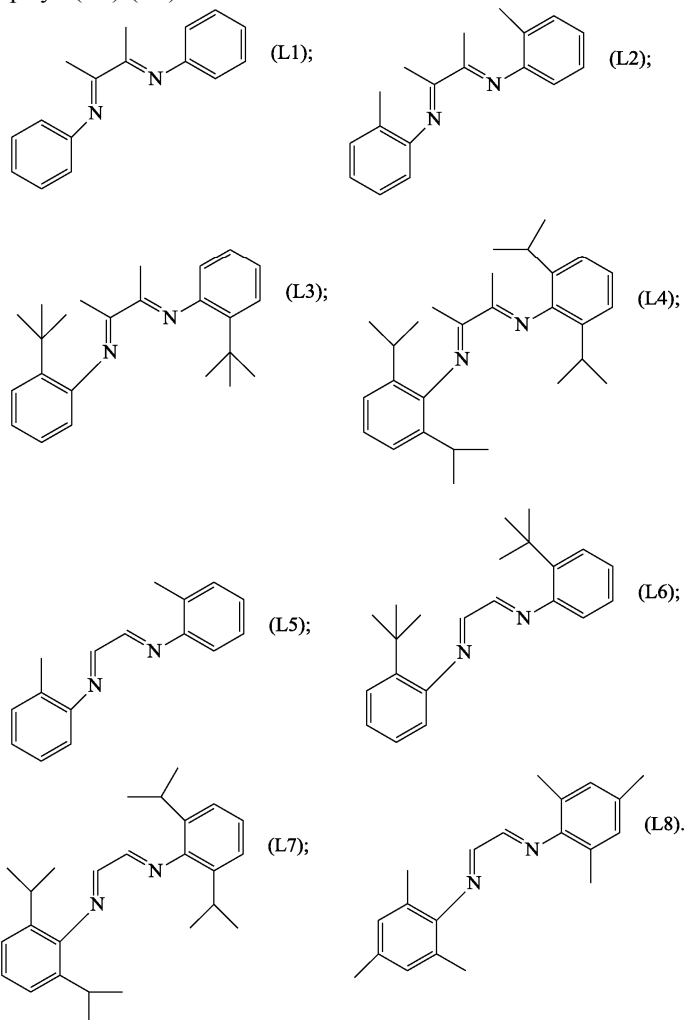
R_3 и R_4 , одинаковые, выбирают из фенильных групп, замещенных одной или более металльных, изопропильных, третбутильных групп;

X_1 , X_2 и X_3 , одинаковые, представляют собой хлор.

бис-Иминовый комплекс ванадия общей формулы (I) в соответствии с настоящим изобретением может находиться в любой физической форме, такой как, например, в изолированной и очищенной твердой форме, в сольватированной подходящим растворителем форме, или он может быть нанесен на подходящие органические или неорганические твердые вещества, предпочтительно в гранулированной или порошкообразной физической форме.

бис-Иминовый комплекс ванадия общей формулы (I) получают из лигандов, известных в технике.

Конкретные примеры лигандов, пригодных для цели настоящего изобретения, представляют собой лиганды следующих формул (L1)-(L8):



Указанные лиганды формул (L1)-(L8) могут быть получены способами, известными в технике. Например, указанные лиганды формул (L1)-(L8) получают следующим образом:

посредством реакций конденсации между первичными аминами и α,β -дикетонами, как описано, например, van der Poel H. et al. в "Synthetic Communication" (1978), Vol. 8, pag. 305; Svoboda M. et al. в "Zeitschrift fuer Naturforschung" (1981), Teil B, pag. 814-822; Dieck H. et al. в "Zeitschrift fuer Naturforschung" (1981), Teil B, pag. 823-832; Dieck H. et al. в "Zeitschrift fuer Naturforschung" (1975), Teil B, pag. 922-925;

посредством реакций конденсации между первичными аминами и глиоксалями, как описано, например, Kliegman J.M. et al. в "Tetrahedron" (1970), Vol. 26, pag. 2555-25 60; Kliegman J.M. et al. в "The Journal of Organic Chemistry" (1970), Vol. 35(9), pag. 3140-3143; Barney V.C. et al. в "Journal of Chemical

Society" (1953), pag. 3610-3612; Homer L. et al. в "Chemische Berichte" (1957), Vol. 90, pag. 2184-2189; Carson J.F. et al. в "Journal of the American Chemical Society" (1953), Vol. 75, pag. 4337-4338;

посредством реакций конденсации между первичными аминами и α -кетоальдегидами, как описано, например, van der Poel H. et al. в "Synthetic Communication" (1978), Vol. 8, pag. 305; Svoboda M. et al. в "Zeitschrift fuer Naturforschung" (1981), Teil B, pag. 814-822; Dieck H. et al. в "Zeitschrift fuer Naturforschung" (1981), Teil B pag. 823-832;

посредством реакций конденсации между первичными аминами и β -дикетонами или β -диальдегидами, как описано, например, Dove A.P. et al. в "Dalton Transactions" (2004), Issue 4, pag. 570-578; Bourget-Merle L. et al. в "Chemical Reviews" (2002), Vol. 102, pag. 3031-3065; Budzelaar P.H. et al. в "European Journal of Inorganic Chemistry" (2000), Issue 4, pag. 753-769.

бис-Иминовый комплекс ванадия общей формулы (I) может быть получен в соответствии со способами, известными в технике. Например, указанный бис-иминовый комплекс ванадия может быть получен посредством реакции между соединениями ванадия общей формулы $V(X)_3$, где X является атомом галогена, таким как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор, как таковыми или в составе комплекса с простыми эфирами [например, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан, предпочтительно тетрагидрофуран (ТГФ)], с лигандами формул (L1)-(L8), указанных выше, при молярном отношении лиганд (b)/ванадий (V), составляющем от 1 до 1,5, предпочтительно, в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который можно выбирать, например, из хлорированных растворителей (например, хлористого метилена), эфирных растворителей [например, тетрагидрофурана (ТГФ)], спиртовых растворителей (например, бутанола), углеводородных растворителей (например, толуола) или их смесей, при комнатной температуре или выше. Таким образом полученный бис-иминовый комплекс ванадия затем можно извлечь способами, известными в технике, такими как, например, осаждением с помощью осадителя (например, пентана) с последующим отделением посредством фильтрации или декантации и, возможно, с последующей солюбилизацией в соответствующем растворителе, сопровождаемой кристаллизацией при пониженной температуре.

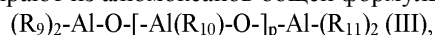
Для цели настоящего описания и последующей формулы изобретения формулировка "комнатная температура" означает температуру от 20 до 25°C.

Конкретными примерами алкилов алюминия общей формулы (II), особенно пригодных для цели настоящего изобретения, являются 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 (ТИБА), тритретбутилалюминий, 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)метил]алюминий, три-[2-(4-хлорфенил)метил]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, диэтилалюминийгидрид, ди-н-пропил-алюминийгидрид, ди-н-бутил-алюминийгидрид, диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ), дигексилалюминийгидрид, диизогексилалюминийгидрид, диоктилалюминийгидрид, диизооктилалюминийгидрид, этилалюминийдигидрид, н-пропил-алюминийдигидрид, изобутилалюминийдигидрид, диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), моноэтилалюминийдихлорид (ЭАДХ), диметилалюминийхлорид, диизобутилалюминийхлорид, изобутилалюминийдихлорид, этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ), такие соответствующие соединения, в которых один из углеводородных заместителей замещен атомом водорода, и такие, в которых один или два из углеводородных заместителей замещены изобутильной группой. Диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), моноэтилалюминийдихлорид (ЭАДХ), этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ) являются предпочтительными.

Предпочтительно, при использовании для формирования каталитической системы (co)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением алкилы алюминия общей формулы (II) можно приводить в контакт с бис-иминовым комплексом ванадия общей формулы (I) в таких соотношениях, что молярное соотношение ванадия, присутствующего в бис-иминовом комплексе ванадия общей формулы (I), и алюминия, присутствующего в алкилах алюминия общей формулы (II), может составлять от 5 до 5000, предпочтительно от 10 до 1000. Последовательность, в которой бис-иминовый комплекс ванадия общей формулы (I) и алкил алюминия общей формулы (II) приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

Более подробную информацию относительно алкилов алюминия общей формулы (II) можно найти в международной патентной заявке WO 2011/061151.

В соответствии с конкретным предпочтительным воплощением указанные органические кислородсодержащие соединения (b_2) выбирают из алюмоксанов общей формулы (III)



где R_9 , R_{10} и R_{11} , одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, фтор, или их выбирают из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно являются замещенными одним или более атомами кремния или германия, и p представляет собой целое число от 0 до 1000.

Как известно, алюмоксаны представляют собой соединения, содержащие связи Al-O-Al, с переменным отношением OAl, получаемые в соответствии с известными в технике способами, например, посредством проведения при контролируемых условиях реакции алкила алюминия или галогенида алкила алюминия с водой или с другими соединениями, содержащими заданное количество доступной воды, например, в случае реакции триметиалюминия, с гексагидратом хлорида алюминия, пентагидратом сульфата меди или пентагидратом сульфата железа.

Указанные алюмоксаны и, в частности, метилалюмоксан (MAO) представляют собой соединения, получаемые посредством известных способов металлоорганической химии, например, посредством добавления триметиалюминия в суспензию гидрата сульфата алюминия в гексане.

Предпочтительно, при использовании для формирования каталитической системы (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением, алюмоксаны общей формулы (III) приводят в контакт с бис-иминовым комплексом ванадия общей формулы (I), при таких соотношениях, что молярное соотношение алюминия (Al), присутствующего в алюмоксане общей формулы (III), и ванадия, присутствующего в бис-иминовом комплексе ванадия общей формулы (I), составляет от 10 до 10000, предпочтительно от 100 до 5000. Последовательность, в которой бис-иминовый комплекс ванадия общей формулы (I) и алюмоксан общей формулы (III) приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

В определение соединения (b_2) в соответствии с настоящим изобретением, также как указанные выше предпочтительные алюмоксаны общей формулы (III), включены галлоксаны общей формулы (III), где галлий присутствует на месте алюминия, и станноксаны общей формулы (III), где олово присутствует на месте алюминия, применение которых в качестве сокатализатора полимеризации олефинов в присутствии комплексов металлоцена известно. Более подробную информацию, касающуюся указанных галлоксанов и станноксанов, можно найти, например, в американских патентах US 5128295 и US 5258475.

Конкретными примерами алюмоксанов общей формулы (III), особенно пригодных для цели настоящего изобретения, являются метилалюмоксан (MAO), этилалюмоксан, н-бутилалюмоксан, тетраизобутилалюмоксан (ТИБАО), третбутилалюмоксан, тетра-(2,4,4-триметилпентил)алюмоксан (ТИОАО), тетра-(2,3-диметилбутил)алюмоксан (ТДМБАО), тетра-(2,3,3-триметилбутил)алюмоксан (ТТМБАО). Метилалюмоксан (MAO), как таковой или в сухой форме (MAO-сухой), или модифицированный (MAO-модифицированный) является особенно предпочтительным.

Более подробную информацию, касающуюся алюмоксанов общей формулы (III), можно найти в международной патентной заявке WO 2011/061151.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанные соединения или смеси соединений (b_3) выбирают из органических соединений алюминия и особенно бора, таких как, например, представленные следующими общими формулами: $[(R_C)_wH_{4-w}] \cdot [B(R_D)_4]^-$; $B(R_D)_3$; $Al(R_D)_3$; $B(R_D)_3P$; $[Ph_3C]^+ \cdot [B(R_D)_4]^-$; $[(R_C)_3PH]^+ \cdot [B(R_D)_4]^-$; $[Li]^+ \cdot [B(R_D)_4]^-$; $[Li]^+ \cdot [Al(R_D)_4]^-$, где w является целым числом от 0 до 3, каждая группа R_C независимо представляет собой алкильную группу или арильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, и каждая группа R_D независимо представляет собой арильную группу, частично или полностью, предпочтительно полностью, фторированную, содержащую от 6 до 20 атомов углерода, P представляет собой пиррольный радикал, возможно замещенный.

Предпочтительно, при использовании для формирования системы катализатора (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением, соединения или смеси соединений (b_3) можно приводить в контакт с бис-иминовым комплексом ванадия общей формулы (I) в таком соотношении, что молярное соотношение металла (M') присутствующего в соединениях или смесях соединений (b_3), и ванадия, присутствующего в бис-иминовом комплексе ванадия общей формулы (I), составляет от 0,1 до 15, предпочтительно от 0,5 до 10, более предпочтительно от 1 до 6. Последовательность, в которой бис-иминовый комплекс ванадия общей формулы (I) и соединение/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 или X_3 в бис-иминовом комплексе ванадия общей формулы (I) отличны от алкила, необходимо использовать в сочетании с алюмоксаном общей формулы (III), таким как, например, метилалюмоксан (MAO) или, предпочтительно, с алкилом алюминия общей формулы (II), более предпочтительно триалкилалюминием, содер-

жащим от 1 до 8 атомов углерода в каждом алкильном остатке, таким как, например, триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий (ТИБА).

Примеры способов, обычно используемых для формирования каталитической системы (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением в случае использования соединений или смесей соединений (b_3) качественно схематизированы в перечне, представленном далее, который, однако, не ограничивает объем защиты настоящего изобретения:

(m_1) контакт бис-иминового комплекса ванадия общей формулы (I), где по меньшей мере один из X_1 , X_2 или X_3 представляет собой алкильную группу, по меньшей мере с одним соединением или смесью соединений (b_3), у которых катион способен взаимодействовать с указанной алкильной группой с образованием нейтрального соединения и ион является объемным, не координированным и способным делокализовывать отрицательный заряд;

(m_2) реакция бис-иминового комплекса ванадия общей формулы (I) по меньшей мере с одним алкилом алюминия общей формулы (II), предпочтительно триалкилалюминием, используемым в молярном избытке от 10/1 до 300/1, за которой следует реакция с сильной кислотой Льюиса, такой как, например, трис(пентафторфенил)бор [соединение (b_3)], почти в стехиометрическом количестве или в небольшом избытке относительно ванадия (V);

(m_3) контакт и реакция бис-иминового комплекса ванадия общей формулы (I) с взятым в молярном избытке от 10/1 до 1000/1, предпочтительно от 100/1 до 500/1, по меньшей мере, триалкилалюминием или галогенидом алкилалюминия, который может быть представлен формулой AlR'_mZ_{3-m} , где R' представляет собой C_1 - C_8 -алкильную группу, линейную или разветвленную, или их смесь, Z является галогеном, предпочтительно хлором или бромом, и m представляет собой десятичное число от 1 до 3, с последующим добавлением в таком образом полученную композицию по меньшей мере одного соединения или смеси соединений (b_3) в таком количестве, что отношение между указанным соединением или смесью соединений (b_3) или алюминием указанного соединения или смеси соединений (b_3) и ванадием бис-иминового комплекса ванадия общей формулы (I) составляет от 1,5 до 15, предпочтительно от 1 до 6.

Описаны примеры соединений или смеси соединений (b_3), способных привести к получению ионной каталитической системы посредством реакции с бис-иминовым комплексом ванадия общей формулы (I) в соответствии с настоящим изобретением, хотя и со ссылкой на формирование ионных металлоценовых комплексов, в следующих публикациях, содержание которых представлено в данном документе в виде ссылки:

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

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

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

Конкретными примерами соединений или смесей соединений (b_3), в частности, используемых для цели настоящего изобретения являются тетраakis(пентафторфенил)борат трибутиламмония, тетраakis(пентафторфенил)алюминат трибутиламмония, тетраakis[(3,5-ди(трифторфенил)]борат трибутиламмония, тетраakis-(4-фторфенил)] борат трибутиламмония, тетраakis(пентафторфенил)борат N,N-диметилбензиламмония, тетраakis(пентафторфенил)борат N,N-диметил-гексиламмония, тетраakis(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилина, тетраakis(пентафторфенил)алюминат N,N-диметиланилина, тетраakis(пентафторфенил)борат дипропиламмония, тетраakis(пентафторфенил)борат дициклогексиламмония, тетраakis(пентафторфенил)борат трифенилкарбения, тетраakis(пентафторфенил)алюминат трифенилкарбения, трис(пентафторфенил)бор, трис(пентафторфенил)алюминий или их смеси. Тетраakis(пентафторфенил)бораты являются предпочтительными.

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

Можно добавлять другие добавки или компоненты к указанной выше каталитической системе с тем, чтобы приспособить ее для удовлетворения на практике определенных требований. Следовательно, полученные таким образом каталитические системы также включены в область защиты настоящего изобретения. Добавки и/или компоненты, которые могут быть добавлены при приготовлении и/или составлении смеси указанной выше каталитической системы, представляют собой, например, инертные растворители, такие как, например, алифатические и/или ароматические углеводороды; алифатические и/или ароматические простые эфиры; слабо координирующие добавки (например, основания Льюиса), выбираемые, например, из неполимеризуемых олефинов; простые эфиры, которые являются стерически затрудненными или имеют пониженную электронную плотность; галогенирующие агенты, такие как, например, галогениды кремния, галогенированные углеводороды, предпочтительно хлорированные; или их смеси.

Указанная каталитическая система может быть получена, как уже указано выше, в соответствии со способами, известными в технике.

Например, указанная каталитическая система может быть приготовлена отдельно (предварительно

сформирована) и впоследствии введена в среду (со)полимеризации. При этом указанная каталитическая система может быть приготовлена посредством проведения реакции по меньшей мере одного бис-иминового комплекса ванадия общей формулы (I) по меньшей мере с одним сокатализатором (b), возможно в присутствии других добавок или компонентов, выбираемых из указанных выше, в присутствии растворителя такого как, например, толуол, гептан, при температуре от 20 до 60°C, в течение периода времени от 10 с до 10 ч, предпочтительно от 30 с до 5 ч.

Альтернативно указанная каталитическая система может быть приготовлена *in situ*, а именно, непосредственно в среде (со)полимеризации. При этом указанная каталитическая система может быть приготовлена путем введения по отдельности бис-иминового комплекса ванадия общей формулы (I), сокатализатора (b) и выбранного сопряженного диена (диенов), подлежащего (со)полимеризации, в условиях, при которых осуществляют (со)полимеризацию.

Более подробную информацию о приготовлении указанной каталитической системы можно найти в примерах, приведенных ниже.

Для цели настоящего изобретения указанные каталитические системы также могут быть нанесены на инертные твердые вещества, предпочтительно состоящие из оксидов кремния и/или алюминия, таких как, например, диоксид кремния, оксид алюминия или алюминаты кремния. Для нанесения указанных каталитических систем используют известные способы нанесения, включающие, в общем, обеспечение контакта в подходящей инертной жидкой среде между носителем, возможно активированным посредством нагрева при температуре выше 200°C, и одним или обоими компонентами, т.е. бис-иминовым комплексом ванадия общей формулы (I) и сокатализатором (b), каталитической системы по настоящему изобретению. Для целей настоящего изобретения не требуется нанесения обоих компонентов, также только бис-иминовый комплекс (a) ванадия общей формулы (I) или сокатализатор (b) может присутствовать на поверхности носителя. В этом последнем случае компонент, отсутствующий на поверхности, затем приводят в контакт с нанесенным компонентом, когда требуется получить катализатор, активный в отношении полимеризации.

Кроме того, в объем защиты настоящего изобретения включены бис-иминовый комплекс ванадия общей формулы (I) и каталитические системы на его основе, которые нанесены на твердое вещество посредством функционализации последнего и образования ковалентной связи между твердым веществом и бис-иминовым комплексом ванадия общей формулы (I).

Количество бис-иминового комплекса ванадия общей формулы (I) и сокатализатора (b), которое можно использовать в способе по настоящему изобретению, зависит от используемого способа (со)полимеризации. Однако указанное количество является таким, чтобы получить молярное соотношение ванадия (V), присутствующего в бис-иминовом комплексе ванадия общей формулы (I), и металлом, присутствующим в сокатализаторе (b), например алюминием, когда сокатализатор (b) выбирают из алкилов алюминия (b₁) или из алюмоксанов (b₂); бором, когда сокатализатор (b) выбирают из соединений или смесей соединений (b₃) общей формулы (III), находящееся в указанном выше интервале.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный способ можно осуществлять в присутствии инертного органического растворителя, выбираемого, 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, метилхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смеси. Предпочтительно указанный растворитель выбирают из насыщенных алифатических углеводородов, ароматических углеводородов.

Альтернативно, указанный способ можно осуществлять с использованием в качестве растворителя того же сопряженного диена (диенов), что и предназначенный для (со)полимеризации, в соответствии со способом, известным как "полимеризация в массе".

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения концентрация сопряженного диена, подлежащего (со)полимеризации, в указанном инертном органическом растворителе может составлять от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 20 мас.% относительно общей массы смеси сопряженного диена и инертного органического растворителя.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный способ осуществляют при температуре от -70 до +100°C, предпочтительно от -20 до +80°C.

Что касается давления, предпочтительно осуществлять процесс при давлении компонентов смеси, подлежащих (со)полимеризации.

Вышеописанный способ можно осуществлять как непрерывно, так и "партиями".

Как отмечено выше, указанный способ позволяет получить (со)полимеры сопряженных диенов, таких как, например, линейный или разветвленный полибутадиен или полиизопрен, с преобладающим содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев, т.е. с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев $\geq 65\%$, предпочтительно составляющим от 70 до 90%.

Для лучшего понимания изобретения и применения его на практике далее приведено несколько иллюстративных и неограничивающих примеров.

Примеры

Реагенты и материалы, используемые в нижеследующих примерах изобретения, возможная их предварительная обработки и их производитель приведены в представленном ниже перечне:

комплекс трихлорид ванадия:тетрагидофуран (1:3) $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ (Aldrich): степень чистоты 97%, используют как таковой;

метилалюмоксан (MAO) (10 мас.% толуольный раствор) (Crompton): используют как таковой или в сухой форме (сухой MAO), полученной путем удаления свободного триметиалюминия совместно с растворителем из толуольного раствора под вакуумом и сушки полученного остатка также под вакуумом;

модифицированный метилалюмоксан (модифицированный MAO) (7% толуольный раствор) (Akzo Nobel): используют как таковой;

анилин (Aldrich): используют после очистки посредством перегонки;

2-третбутиланилин (Aldrich): используют как таковой;

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

о-толуидин (Aldrich): используют как таковой;

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

метанол (Carlo Erba, RPE): используют как таковой или возможно обезвоженный посредством перегонки на магнии (Mg);

муравьиная кислота (Aldrich): используют как таковую;

2,3-бутандион (Aldrich): используют как таковой;

глиоксаль (40% водный раствор) (Aldrich): используют как таковой;

уксусная кислота (Aldrich): используют как таковую;

пентан (Fluka): степень чистоты 99%, выдержанный при нагреве с обратным холодильником на натрии/калии (Na/K) в течение приблизительно 8 ч, затем подвергнутый перегонке и хранящийся на молекулярных ситах в атмосфере азота;

толуол (Fluka): степень чистоты > 99,5%, выдержанный при нагреве с обратным холодильником на натрия (Na) в течение приблизительно 8 ч, затем подвергнутый перегонке и хранящийся на молекулярных ситах в атмосфере азота;

1,2-дихлорбензол (Aldrich): степень чистоты 99%, выдержанный при нагреве с обратным холодильником на гидриде кальция (CaH_2) в течение приблизительно 8 ч, затем подвергнутый перегонке "из ловушки в ловушку" и выдерживаемый в атмосфере азота при температуре 4°C;

1,3-бутадиен (Air Liquide): чистота $\geq 99.5\%$, испаряемый из контейнера перед каждым производственным циклом, высушенный посредством пропускания через колонку, заполненную молекулярными ситами, и сконденсированный в реакторе, который был предварительно охлажден до -20°C;

изопрен (Aldrich): чистота $\geq 99\%$, выдержанный при нагреве с обратным холодильником на гидриде кальция в течение приблизительно 2 ч, затем подвергнутый перегонке "из ловушки в ловушку" и выдерживаемый в атмосфере азота при температуре 4°C;

фтористоводородная кислота (HF) (40% водный раствор) (Aldrich): используют как таковую;

серная кислота (H_2SO_4) (96% водный раствор) (Aldrich): используют как таковую или разбавленную дистиллированной водой (1/5);

азотная кислота (HNO_3) (70% aqueous solution) (Aldrich): используют как таковую;

карбонат натрия (Na_2CO_3) (Aldrich): используют как таковой;

нитрат серебра (AgNO_3) (Aldrich): используют как таковой;

дейтерированный тетрачлорэтан ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): используют как таковой;

гексаметилдисилоксан (ГМДС) (Acros): используют как таковой. Использовали методы анализа и определения характеристик, описанные ниже.

Элементный анализ.

а) Определение V.

Для определения массового количества ванадия (V) в бис-иминовых комплексах ванадия, используемых для целей настоящего изобретения, точно взвешенную аликвоту при работе в сухом боксе в потоке азота, приблизительно 30-50 мг образца помещали в платиновый тигель объемом приблизительно 30 мл вместе со смесью 1 мл фтористоводородной кислоты (HF) при концентрации 40%, 0,25 мл серной кислоты (H_2SO_4) при концентрации 96% и 1 мл азотной кислоты (HNO_3) при концентрации 70%. Затем тигель нагревали на плитке, увеличивая температуру до появления белого сернистого дыма (приблизительно 200°C). Полученную таким образом смесь охлаждали при комнатной температуре (20-25°C), добавляли 1 мл азотной кислоты (HNO_3) при концентрации 70% и затем снова доводили до появления дыма. После того, как еще два раза повторяли эту последовательность действий, получали прозрачный раствор, почти бесцветный. Затем добавляли 1 мл азотной кислоты (HNO_3) и приблизительно 15 мл воды, в холодном состоянии, после чего нагревали до температуры 80°C, приблизительно в течение 30 мин. Полученный таким образом образец разбавляли чистой водой качества Milli-Q, доводя до массы около 50 г,

точно взвешенной, с получением раствора, на котором проводили инструментально-аналитическое определение с помощью спектрометра ICP-OES (плазменное оптическое обнаружение) Thermo Optek IRIS Advantage Duo, сравнивая с растворами, которые имеют известную концентрацию. Для этой цели для каждого анализируемого вещества подготавливали калибровочную линию в диапазоне 0-10 ppm, измеряя растворы с известным титром, полученным путем разбавления при взвешивании сертифицированных растворов.

Перед осуществлением спектрофотометрического анализа раствор образца, приготовленного как указано выше, дополнительно разбавляли при взвешивании, чтобы получить концентрации, близкие к концентрациям сравнительных образцов. Все образцы приготавливали в двух экземплярах. Результаты считали приемлемыми, если отдельные данные дублирующих испытаний не отличались более чем на 2% относительно их среднего значения.

б) Определение содержания хлора.

Для этого образцы бис-иминовых комплексов ванадия, используемые для цели настоящего изобретения, массой приблизительно 30-50 мг, точно взвешивали в стеклянной емкости объемом 100 мл в сухом боксе в потоке азота. Добавляли 2 г карбоната натрия (Na_2CO_3) и снаружи сухого бокса добавляли 50 мл воды качества Milli-Q. Проводили кипячение на плитке при магнитном перемешивании в течение приблизительно 30 мин. После охлаждения добавляли разбавленную 1/5 серную кислоту (H_2SO_4) до появления кислой реакции и проводили титрование с помощью 0,1Н нитрата серебра (AgNO_3) с использованием прибора для потенциометрического титрования.

в) Определение содержания углерода, водорода и азота.

Определение содержания углерода, водорода и азота в бис-иминовых комплексах ванадия, используемых для цели настоящего изобретения, а также в лигандах, используемых для цели настоящего изобретения, осуществляли с помощью автоматизированного анализатора Carlo Erba Mod. 1106.

Спектры ^{13}C -ЯМР и ^1H -ЯМР.

Спектры ^{13}C -ЯМР и ^1H -ЯМР регистрировали с помощью ядерного магнитно-резонансного спектрометра мод. Bruker Avance 400, с использованием дейтерированного тетрафторэтана ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) при температуре 103°C и гексаметилдисилоксана (ГМДС) в качестве внутреннего стандарта. Для этой цели использовали раствор полимера с концентрацией равной 10 мас.% относительно общей массы раствора полимера.

Определяли микроструктуру полимеров [т.е. содержание цис-1,4 звеньев (%)] путем анализа указанных выше спектров в соответствии со статьей Mochel V.D., in "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, Issue 4, pag. 1009-1018.

ИК спектры с преобразованием Фурье (твердое состояние, UATR) ИК-Фурье спектры (твердое состояние, UATR) регистрировали с помощью спектрометра Bruker IFS 48, оборудованного горизонтальным устройством ATR Thermo Spectra-Tech. Секция, в которую помещают анализируемые образцы, представляет собой устройство ATR Fresnel (Shelton, CT, США), в котором используют кристаллы селенида цинка (ZnSe) с углом падения 45° в горизонтальном направлении.

Получали ИК-Фурье спектры (твердое состояние, UATR) используемых бис-иминовых комплексов по настоящему изобретению посредством размещения анализируемых образцов бис-иминового комплекса ванадия в указанной секции.

ИК спектры.

ИК спектры (ИК-Фурье) регистрировали с помощью спектрометров Thermo Nicolet Nexus 670 и Bruker IFS 48.

ИК спектры (ИК-Фурье) лигандов, используемых в настоящем изобретении, получали при распределении анализируемого лиганда в безводном бромиде калия KBr (диски KBr) или в суспензии нуйола.

ИК спектры (ИК-Фурье) полимеров получали из полимерных пленок на таблетках бромида калия (KBr), причем указанные пленки получали посредством осаждения раствора анализируемого полимера в горячем 1,2-дихлорбензоле. Концентрация анализируемых растворов полимера была равна 10 мас.% относительно общей массы раствора полимера.

Определение молекулярной массы.

Определение молекулярной массы (ММ) полученных полимеров с помощью ГПХ (гель-проникающей хроматографии) осуществляли при работе в следующих условиях:

насос Agilent 1100;

детектор I.R. Agilent 1100;

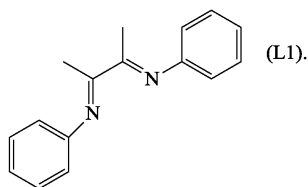
колонки PL Mixed-A;

растворитель/элюент: тетрагидрофуран (ТГФ); расход: 1 мл/мин;

температура: 25°C;

расчет молекулярной массы: универсальный калибровочный метод. Определяли среднемассовую молекулярную массу (M_w) и индекс полидисперсности (ИП), соответствующий отношению M_w/M_n (M_n = среднечисленная молекулярная масса).

Пример 1. Синтез лиганда формулы (L1)



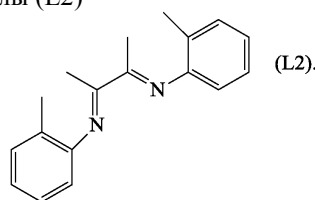
Раствор анилина (9,3 г-100 ммоль) в метаноле (80 мл), раствор 2,3-бутадиона (4,3 г-50 ммоль) в метаноле (20 мл) и несколько капель муравьиной кислоты последовательно и при перемешивании помещали в реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой. Полученный желтый раствор оставляли при перемешивании при комнатной температуре приблизительно на 2 ч до осаждения желтого твердого продукта. Все оставляли в состоянии покоя на 14 ч и затем указанный твердый продукт извлекали путем фильтрации и сушили под вакуумом при комнатной температуре с получением 11,6 г желтоватого твердого продукта (выход = 98%), имеющего формулу (L1).

ИК-Фурье спектр (нуйол): 1633 см^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Молекулярная масса (M_w): 236,32.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$): C: 81,42% (81,32%); H: 6,33% (6,82%); N: 11,92% (11,85%).

Пример 2. Синтез лиганда формулы (L2)



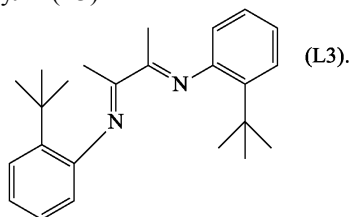
Раствор о-толуидина (9,6 г-90 ммоль) в метаноле (50 мл), раствор 2,3-бутадиона (3,875 г-45 ммоль) в метаноле (30 мл) и несколько капель муравьиной кислоты последовательно и при перемешивании помещали в реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой. Полученный желтый раствор оставляли при перемешивании при комнатной температуре приблизительно на 2 ч до получения осадка желтого твердого продукта. Все оставляли в состоянии покоя на 14 ч и затем указанный твердый продукт извлекали путем фильтрации и сушили под вакуумом при комнатной температуре с получением 9,7 г желтоватого твердого продукта (выход = 81%), имеющего формулу (L2).

ИК-Фурье спектр (нуйол): 1637 см^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Молекулярная масса (M_w): 264,37.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$): C: 81,75% (81,78%); H: 7,65% (7,63%); N: 10,58% (10,60%).

Пример 3. Синтез лиганда формулы (L3)



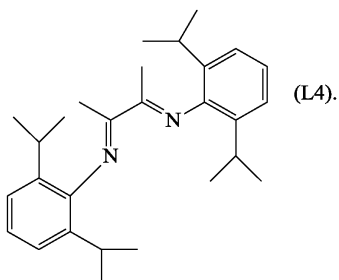
Раствор 2-третбутиланилина (13,43 г-90 ммоль) в метаноле (50 мл) и несколько капель муравьиной кислоты последовательно и при перемешивании помещали в реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой, и затем по каплям добавляли раствор 2,3-бутадиона (3,875 г-45 ммоль) в 30 мл метанола при перемешивании. Полученный желтый раствор оставляли при перемешивании при комнатной температуре приблизительно на 2 ч до получения осадка желтого твердого продукта. Все оставляли в состоянии покоя на 14 ч и затем указанный твердый продукт извлекали путем фильтрации и сушили под вакуумом при комнатной температуре, с получением 14,1 г желтоватого твердого продукта (выход = 90%), имеющего формулу (L3).

ИК-Фурье спектр (нуйол): 1638 см^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Молекулярная масса (M_w): 348,53.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2$): C: 81,95% (82,71%); H: 9,26% (9,25%); N: 8,02% (8,04%).

Пример 4. Синтез лиганда формулы (L4)



Раствор 2,6-диизопропиланилина (15,96 г-90 ммоль) в метаноле (80 мл) и несколько капель муравьиной кислоты последовательно и при перемешивании помещали в реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой, и затем по каплям при перемешивании добавляли раствор 2,3-бутадиона (3,875 г-45 ммоль) в метаноле (80 мл).

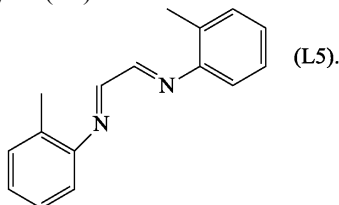
Полученный желтый раствор оставляли при перемешивании при комнатной температуре приблизительно на 2 ч до получения осадка твердого желтого продукта. Все оставляли в состоянии покоя на 14 ч и затем указанный твердый продукт извлекали путем фильтрации и сушили под вакуумом при комнатной температуре с получением 15,4 г желтоватого твердого продукта (выход = 84%), имеющего формулу (L4).

ИК-Фурье спектр (нуйол): 1640 см^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Молекулярная масса (M_w): 404,64.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2$): C: 82,86% (83,11%); H: 9,97% (9,96%); N: 6,94% (8,92%).

Пример 5. Синтез лиганда формулы (L5)



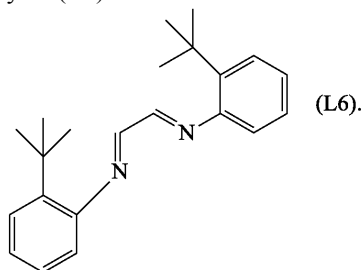
Раствор глиоксаля (14,51 г-100 ммоль) (40 мас.% водный раствор), дополнительно разбавленный метанолом (80 мл) и дистиллированной водой (8 мл) и после охлаждения при температуре 0°C на водной/ледяной бане, раствор о-толуидина (21,43 г-200 ммоль) в метаноле (25 мл) последовательно и при перемешивании помещали в реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой. Полученный желтый раствор оставляли при перемешивании при комнатной температуре приблизительно на 30 мин до получения осадка желтого твердого продукта. Указанный твердый продукт извлекали путем фильтрации, промывали метанолом, осуществляли перекристаллизацию из метанола и сушили под вакуумом при комнатной температуре с получением 23 г микрокристаллического желтоватого твердого продукта (выход = 97%), имеющего формулу (L5).

ИК-Фурье спектр (нуйол): 1605 см^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Молекулярная масса (M_w): 236,26.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$): C: 81,42% (81,32%); H: 6,80% (6,82%); N: 12,00% (11,85%).

Пример 6. Синтез лиганда формулы (L6)



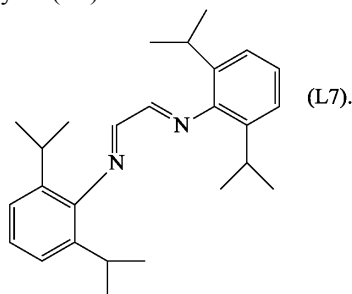
2-трет-Бутиланилин (14,924 г-100 ммоль), растворенный в смеси метанола и дистиллированной воды (50 мл +100 мл) и после охлаждения при температуре 0°C на водной/ледяной бане, раствор глиоксаля (7,26 г-50 ммоль) (40 мас.% водный раствор) последовательно и при перемешивании помещали в реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой. Полученный желтый раствор оставляли при перемешивании при комнатной температуре приблизительно на 30 мин до получения осадка желтого твердого продукта. Указанный твердый продукт извлекали путем фильтрации, промывали метанолом, осуществляли перекристаллизацию из пентана и сушили под вакуумом при комнатной температуре с получением 12 г микрокристаллического желтоватого твердого продукта (выход = 75%), имеющего формулу (L6).

ПК спектр с преобразованием Фурье (нуйол): 1608 см^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Молекулярная масса (M_w): 320,48.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $C_{22}H_{28}N_2$): C: 82,42% (82,45%); H: 8,80% (8,81%); N: 8,76% (8,74%).

Пример 7. Синтез лиганда формулы (L7)



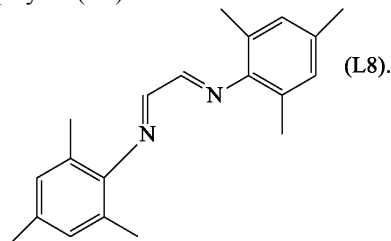
Раствор 2,6-диизопропиланилина (17,73 г-100 ммоль) в метаноле (25 мл), несколько капель уксусной кислоты и раствор глиоксаля (7,26 г-50 ммоль) (40 мас.% водный раствор) в метаноле (25 мл) после нагрева его при температуре 50°C последовательно и при перемешивании помещали в реактор объемом 500 мл, оснащенный магнитной мешалкой. Полученный желтый раствор оставляли при перемешивании при температуре 50°C в течение приблизительно 15 мин и затем при комнатной температуре в течение 24 ч до получения осадка желтого твердого продукта. Указанный твердый продукт извлекали путем фильтрации, промывали метанолом, осуществляли перекристаллизацию из пентана и сушили под вакуумом при комнатной температуре с получением 16,8 г микрокристаллического желтоватого твердого продукта (выход = 90%), имеющего формулу (L7).

ИК-Фурье спектр (нуйол): 1608 cm^{-1} $\nu_{(C=N)}$.

Молекулярная масса (M_w): 376,59.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $C_{26}H_{36}N_2$): C: 82,91% (82,93%); H: 9,80% (9,64%); N: 7,70% (7,74%).

Пример 8. Синтез лиганда формулы (L8)



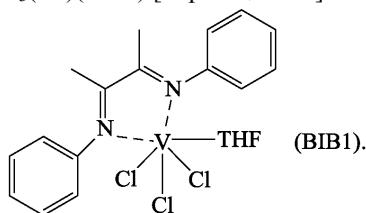
2,4,6-три-Метиланилин (13,52 г-100 ммоль), растворенный в смеси метанола и дистиллированной воды (50 мл+100 мл) и после охлаждения при температуре 0°C на водной/ледяной бане, раствор глиоксаля (7,26 г-50 ммоль) (40 мас.% водный раствор) последовательно и при перемешивании помещали в реактор объемом 500 мл, оснащенный магнитной мешалкой. Полученный желтый раствор оставляли при перемешивании при комнатной температуре приблизительно на 2 ч до получения осадка желтого твердого продукта. Указанный твердый продукт извлекали путем фильтрации, промывали метанолом, осуществляли перекристаллизацию из пентана и сушили под вакуумом при комнатной температуре с получением 12 г микрокристаллического желтоватого твердого продукта (выход = 82%), имеющего формулу (L8).

ИК-Фурье спектр (нуйол): 1616 cm^{-1} $\nu_{(C=N)}$.

Молекулярная масса (M_w): 292,42.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $C_{20}H_{24}N_2$): C: 82,00% (82,15%); H: 8,28% (8,27%); N: 9,50% (9,58%).

Пример 9. Синтез комплекса $VCl_3(L1)(THF)$ [образец BIB1]



Ярко-желтый толуольный раствор (20 мл) лиганда формулы (L1) (0,68 г; 2,88 ммоль; молярное отношение L1/V = 1), полученного как описано в примере 1, добавляли по капле в колбу с отводом объемом 100 мл к суспензии ванадия(III)хлорид(трис-тетрагидрофуран) $[VCl_3(THF)_3]$ (1,08 г; 2,89 ммоль) в толуоле (15 мл). Все оставляли для реакции при комнатной температуре в течение ночи, таким образом получая первую часть темно-красных кристаллов, которые отделяли фильтрацией и затем сушили под вакуумом при комнатной температуре. Раствор, полученный после фильтрации, концентрировали под

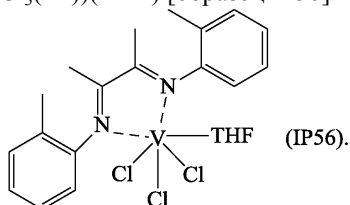
вакуумом, и затем добавляли пентан (40 мл). Все оставляли в покое при комнатной температуре на ночь, получая таким образом вторую часть темно-красных кристаллов, которые отделяли фильтрацией и затем сушили под вакуумом при комнатной температуре. В целом получено 0,92 г (выход = 68,0%) темно-красного кристаллического твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OV}$): C: 51,70% (51,58%); H: 5,45% (5,19%); Cl: 23,00% (22,84%); N: 6,10% (6,02%); V: 10,80% (10,94%).

Молекулярная масса (M_w): 465,72.

ИК-Фурье спектр (ν_{max} - cm^{-1}): 3057m, 3051m 2982br, 1592s, 1486s, 1451m, 1419w, 1380m, 1237s, 1140w, 1072w, 1015m.

Пример 10. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$ [образец IP56]



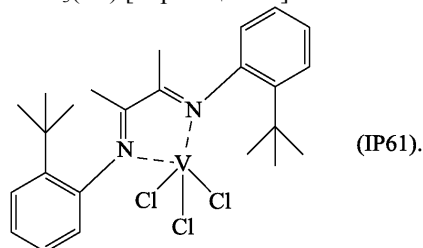
Желтый толуольный раствор (20 мл) лиганда формулы (L2) (0,613 г; 2,32 ммоль; молярное отношение $\text{L2/V} = 1$), полученный как описано в примере 2, в толуоле (20 мл) добавляли по капле в колбу с отводом объемом 100 мл к суспензии ванадия(III)хлорид(трис-тетрагидрофуран) [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$] (0,867 г; 2,32 ммоль) в толуоле (15 мл). Все оставляли для реакции при комнатной температуре в течение ночи. Затем добавляли пентан (50 мл) в таком образом полученную суспензию, которую отфильтровывали. Остаток, оставшийся на фильтре, сушили в вакууме при комнатной температуре, таким образом получая 0,807 г коричневого порошка (выход = 71,1%), соответствующего комплексу $\text{VCl}_2(\text{L2})(\text{THF})$.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OV}$): C: 53,65% (53,51%); H: 5,85% (5,72%); Cl: 21,45% (21,54%); N: 5,80% (5,67%); V: 10,40% (10,32%).

Молекулярная масса (M_w): 493,77.

На фиг. 1 представлен ИК-Фурье спектр полученного комплекса $\text{VCl}_3(\text{L2})(\text{THF})$.

Пример 11. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L3})$ [образец IP61]



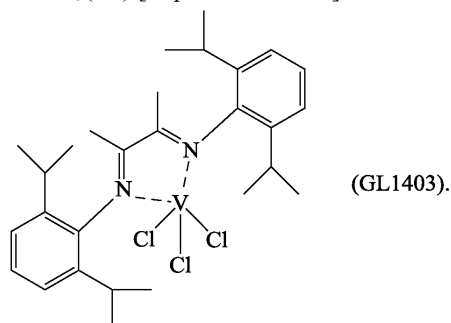
Желтый толуольный раствор (15 мл) лиганда формулы (L3) (0,523 г; 1,5 ммоль; молярное отношение $\text{L3/V} = 1$), полученный как описано в примере 3, добавляли по капле в колбу с отводом объемом 100 мл к суспензии ванадия(III)хлорид(трис-тетрагидрофуран) [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$] (0,560 г; 1,5 ммоль) в толуоле (10 мл). Все оставляли для реакции при комнатной температуре в течение ночи. Затем добавляли пентан (40 мл) в таком образом полученную суспензию, которую отфильтровывали. Остаток, оставшийся на фильтре, сушили в вакууме при комнатной температуре, таким образом получая 0,489 г светло-коричневого порошка (выход = 64,5%), соответствующего комплексу $\text{VCl}_3(\text{L3})(\text{THF})$.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{V}$): C: 56,86% (56,99%); H: 6,10% (6,38%); Cl: 21,20% (21,03%); N: 5,35% (5,54%); V: 10,30% (10,07%).

Молекулярная масса (M_w): 505,82.

На фиг. 2 представлен ИК-Фурье спектр полученного комплекса $\text{VCl}_3(\text{L3})$.

Пример 12. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L4})$ [образец GL1403]



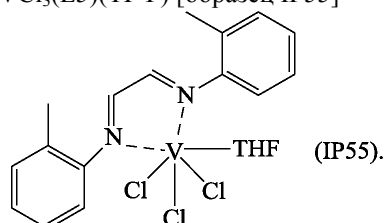
Желтый/коричневый толуольный раствор (30 мл) лиганда формулы (L4) (1,69 г; 4,18 ммоль; молярное отношение $\text{L4/V} = 1,1$), полученный как описано в примере 4, добавляли по капле в колбу с отводом

объемом 100 мл к суспензии ванадия(III)хлорид(трис-тетрагидрофуран) $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ (1,42 г; 3,80 ммоль) в толуоле (60 мл). Все оставляли для реакции при комнатной температуре в течение ночи. Затем полученный раствор концентрировали выпариванием в вакууме до приблизительно 20 мл, затем добавляли пентан (70 мл) и все оставляли на ночь при температуре -20°C . Полученную суспензию отфильтровывали. Остаток, оставшийся на фильтре, сушили в вакууме при комнатной температуре, таким образом получая коричневый 1,66 г микрокристаллического порошка (выход = 78%), соответствующего комплексу $\text{VCl}_3(\text{L4})$.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{V}$): C: 59,70% (59,85%); H: 7,10% (7,17%); Cl: 19,20% (18,93%); N: 5,15% (4,99%); V: 9,20% (9,07%).

Молекулярная масса (M_w): 561,93.

Пример 13. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L5})(\text{THF})$ [образец IP55]



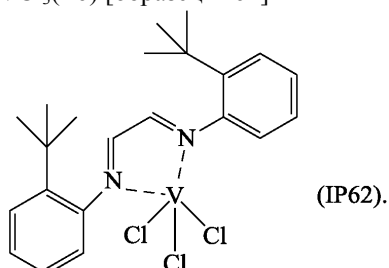
Жёлтый толуольный раствор (15 мл) лиганда формулы (L5) (0,583 г; 2,047 ммоль; молярное отношение $\text{L5/V} = 1$), полученный как описано в примере 5, добавляли по капле в колбу с отводом объемом 100 мл к суспензии ванадия(III)хлорид(трис-тетрагидрофуран) $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ (0,906 г; 2,42 ммоль) в толуоле (15 мл). Все оставляли для реакции при комнатной температуре в течение ночи. Затем добавляли пентан (30 мл) в таком образом полученную суспензию, которую отфильтровывали. Остаток, оставшийся на фильтре, сушили в вакууме при комнатной температуре, таким образом получая 0,604 г темно-коричневого порошка (выход = 53,6%), соответствующего комплексу $\text{VCl}_3(\text{L5})(\text{THF})$.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{V}$): C: 51,54% (51,58%); H: 5,40% (5,19%); Cl: 23,05% (22,84%); N: 6,18% (6,02%); V: 10,80% (10,94%).

Молекулярная масса (M_w): 465,72.

На фиг. 3 представлен ИК-Фурье спектр полученного комплекса $\text{VCl}_3(\text{L5})(\text{THF})$.

Пример 14. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L6})$ [образец IP62]



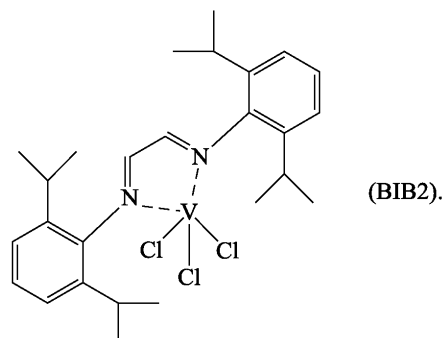
Желтый толуольный раствор (20 мл) лиганда формулы (L6) (0,839 г; 2,6 ммоль; молярное отношение $\text{L6/V} = 1$), полученный как описано в примере 6, добавляли по капле в колбу с отводом объемом 100 мл к суспензии ванадия(III)хлорид(трис-тетрагидрофуран) $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ (0,964 г; 2,6 ммоль) в толуоле (15 мл). Все оставляли для реакции при комнатной температуре в течение ночи. Затем добавляли пентан (50 мл) в таком образом полученную суспензию, которую отфильтровывали. Остаток, оставшийся на фильтре, сушили в вакууме при комнатной температуре, таким образом получая 0,864 г темно-фиолетового порошка (выход = 70,4%), соответствующего комплексу $\text{VCl}_3(\text{L6})$.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OV}$): C: 54,95% (55,31%); H: 6,08% (5,91%); Cl: 22,70% (22,26%); N: 5,76% (5,86%); V: 10,60% (10,66%).

Молекулярная масса (M_w): 477,77.

На фиг. 4 представлен ИК-Фурье спектр полученного комплекса $\text{VCl}_3(\text{L6})$.

Пример 15. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L7})$ [образец BIB2]



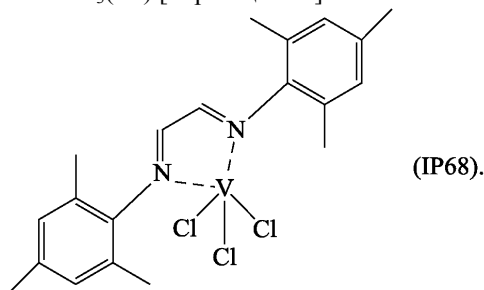
Желтый толуольный раствор (15 мл) лиганда формулы (L7) (0,79 г; 2,09 ммоль; молярное отношение L7/V = 1), полученный как описано в примере 7, добавляли по капле в колбу с отводом объемом 100 мл к суспензии ванадия(III)хлорид(трис-тетрагидрофуран) $[VCl_3(THF)_3]$ (0,78 г; 2,09 ммоль) в толуоле (10 мл). Все оставляли для реакции при комнатной температуре в течение ночи. Затем полученный раствор концентрировали посредством выпаривания в вакууме приблизительно до 10 мл, затем добавляли пентан (50 мл) и все оставляли на ночь при температуре $-20^{\circ}C$. Полученную суспензию фильтровали. Остаток, оставшийся на фильтре, сушили в вакууме при комнатной температуре, таким образом получая 0,66 г (выход = 59%) коричневого порошка, соответствующего комплексу $VCl_3(L7)$.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $C_{26}H_{36}Cl_3N_2V$): C: 59,00% (58,49%); H: 6,90% (6,80%); Cl: 20,10% (19,92%); N: 5,10% (5,25%); V: 9,40% (9,54%).

Молекулярная масса (M_w): 533,88.

ИК-Фурье спектр (ν_{max}) - cm^{-1}): 2972s, 2926m, 2875m, 1580v, 1490m, 1461m, 1384w, 1364w, 1333w, 1174w, 1097m, 1056m, 1041m, 1010m.

Пример 16. Синтез комплекса $VCl_3(L8)$ [образец IP68]



Желтый толуольный раствор (20 мл) лиганда формулы (L8) (0,680 г; 2,33 ммоль; молярное отношение L8/V = 1,1), полученный как описано в примере 8, добавляли по капле в колбу с отводом объемом 100 мл к суспензии ванадия(III)хлорид(трис-тетрагидрофуран) $[VCl_3(THF)_3]$ (0,779 г; 2,09 ммоль) в толуоле (15 мл). Все оставляли для реакции при комнатной температуре в течение ночи. Затем добавляли пентан (50 мл), таким образом получая суспензию, которую фильтровали. Остаток, оставшийся на фильтре, сушили в вакууме при комнатной температуре, таким образом получая 0,890 г (выход = 95%) темно-коричневого/фиолетового порошка, соответствующего комплексу $VCl_3(L8)$.

Элементный анализ [обнаружено (рассчитано для $C_{20}H_{24}Cl_3N_2V$): C: 53,20% (53,41%); H: 5,25% (5,38%); Cl: 23,55% (23,65%); N: 6,25% (6,23%); V: 11,40% (11,33%).

Молекулярная (M_w): 449,72.

На фиг. 5 представлен ИК-Фурье спектр полученного комплекса $VCl_3(L8)$.

Пример 17 (GR1).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации ($-20^{\circ}C$) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,37 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до $20^{\circ}C$. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L1)(THF)$ (образец BIB1) (2,33 мл суспензии в толуоле при концентрации, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,66 мг), полученный как описано в примере 9. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре $20^{\circ}C$ в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,215 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 85,5%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 6 представлен ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 18 (GR2).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации ($-20^{\circ}C$)

в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,37 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO-сухой) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L1)(TGF)$ (образец BIB1) (2,33 мл суспензии в толуоле при концентрации, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,66 мг), полученный как описано в примере 9. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,328 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 85,7%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 7 представлен ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 19 (IP58).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,23 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L2)(TGF)$ (образец IP56) (2,47 мл суспензии в толуоле при концентрации, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,94 мг), полученный как описано в примере 10. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,171 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 85,9%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 8 представлена кривая ГПХ (гель-проникающая хроматография) полученного полибутадиена.

Пример 20 (GR3).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,23 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L2)(TGF)$ (образец IP56) (2,47 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,94 мг), полученный как описано в примере 10. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,256 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 86,5%. Дополнительные свойства способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 9 представлен ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 21 (IP63).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 6,81 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L3)(TGF)$ (образец IP61) (2,89 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ молей, масса равна приблизительно 5,78 мг), полученный как описано в примере 11. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,299 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 85,7%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 10 представлен ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

На фиг. 11 представлена кривая ГПХ (гель-проникающая хроматография) полученного полибутадиена.

Пример 22 (GR4).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,23 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO-сухой) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L3)$ (образец IP61) (2,89 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,78

мг), полученный, как описано в примере 11. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irgano® 1076 (Ciba), с получением 0,385 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев, равным 84,2%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

Пример 23 (GR5).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 6,90 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L4)$ (образец GL1403) (2,8 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,6 мг), полученный как описано в примере 12. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,442 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 82%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

Пример 24 (MM450).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 6,9 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L4)$ (образец GL1403) (2,8 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,6 мг), полученный как описано в примере 12. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,515 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 81,7%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 12 представлен ИК-Фурье спектр полученного полимера.

Пример 25 (IP57).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,37 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L5)(TGF)$ (образец IP55) (2,33 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,66 мг), полученный как описано в примере 13. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,709 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев, равным 80,4%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

На фиг. 14 представлены спектры 1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полимера.

Пример 26 (IP78).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,4 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO-сухой) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L5)(TGF)$ (образец IP55) (2,3 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,66 мг), полученный как описано в примере 13. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,020 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев, равным 77,2%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 15 представлен ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

На фиг. 16 представлены спектры ^1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полибутадиена.

Пример 27 (IP59).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 8,37 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C . Затем добавляли модифицированный метилалюмоксан (модифицированный-MAO) в толуольный раствор (5,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $\text{VCl}_3(\text{L5})(\text{TГФ})$ (образец IP55) (2,33 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,66 мг), полученный как описано в примере 13. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,951 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 72,1%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 17 представлены спектры ^1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полибутадиена.

Пример 28 (IP64).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 6,95 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C . Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $\text{VCl}_3(\text{L6})$ (образец IP62) (2,75 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,5 мг), полученный как описано в примере 14. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель хлористоводородной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,157 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 82,2%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

На фиг. 19 представлены спектры ^1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полибутадиена.

Пример 29 (GR6).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 6,95 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C . Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO-сухой) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $\text{VCl}_3(\text{L6})$ (образец IP62) (2,75 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,5 мг), полученный как описано в примере 14. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,378 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 76,6%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

Пример 30 (IP30).

2 мл 1,3-бутадиена массой равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,37 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C . Затем добавляли модифицированный метил алюмоксан (модифицированный-MAO) в толуольный раствор (5,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем получали комплекс $\text{VCl}_3(\text{L6})$ (образец IP62) (2,4 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,8 мг), полученный как описано в примере 14. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 70 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,836 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 76%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

Пример 31 (GR7).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,03 мл толуола и доводили температуру полученного таким

образом раствора до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (МАО) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L7)$ (образец ВІВ2) (2,67 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,34 мг), полученный как описано в примере 15. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% Irganox® антиоксиданта 1076 (Ciba), с получением 0,669 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 77,9%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 21 представлены ИК-Фурье спектры полученного полибутадиена.

Пример 32 (GR8).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,03 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (МАО-сухой) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L7)$ (образец ВІВ2) (2,67 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,34 мг), полученный как описано в примере 15. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем, полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,669 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 87,2%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 22 представлен ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 33 (TP71).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,09 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (МАО) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L8)$ (образец ІР68) (2,61 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,22 мг), полученный как описано в примере 16. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,321 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 70%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

Пример 34 (ІР69).

2 мл 1,3-бутадиена, равного приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,09 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (МАО-сухой) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L8)$ (образец ІР68) (2,61 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,22 мг), полученный как описано в примере 16. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 3 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,2 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 71,6%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 24 представлен ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

На фиг. 25 представлена кривая ГПХ (гель-проникающая хроматография) полученного полибутадиена.

Пример 35 (ІР70).

2 мл 1,3-бутадиена массой, равной приблизительно 1,4 г, подвергали холодной конденсации (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 8,09 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли модифицированный метилалюмоксан (модифицированный-МАО) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L8)$ (образец ІР68) (2,61 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,22 мг), полученный как описано в примере 16. Все выдерживали при магнитном

перемешивании при температуре 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,132 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/1,2 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 72,4%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

Пример 36 (ММ451).

2 мл изопрена массой, равной приблизительно 1,34 г, вводили в пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 6,9 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли сухой метил алюмоксан (МАО-сухой) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L4)$ (образец GL1403) (2,8 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,6 мг), полученный как описано в примере 12. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 21 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,257 г полиизопрена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/3,4 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 84,6%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полиизопрена представлены в табл. 2.

На фиг. 26 представлен ИК-Фурье спектр полученного полиизопрена. На фиг. 27 представлен спектр 1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полиизопрена.

Пример 37 (IP79).

2 мл изопрена массой, равной приблизительно 1,34 г, вводили в пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,4 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (МАО-сухой) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L5)(TGF)$ (образец IP55) (2,33 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,66 мг), полученный как описано в примере 13. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 21 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,647 г полиизопрена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/3,4 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 77,2%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полиизопрена представлены в табл. 2.

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

На фиг. 29 представлены спектры 1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полиизопрена.

Пример 38 (IP80).

2 мл изопрена массой, равной приблизительно 1,34 г, вводили в пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,4 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (МАО) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L5)(TGF)$ (образец IP55) (2,33 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 4,66 мг), полученный как описано в примере 13. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 21 ч. Затем полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,235 г полиизопрена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/3,4 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев равным 80,9%. Дополнительные характеристики процесса и полученного полиизопрена представлены в табл. 2.

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

На фиг. 31 представлены спектры 1H -ЯМР (снизу) и ^{13}C -ЯМР (сверху) полученного полиизопрена.

На фиг. 32 представлена кривая ГПХ (гель-проникающая хроматография) полученного полиизопрена.

Пример 39 (IP81).

2 мл изопрена массой, равной приблизительно 1,34 г, вводили в пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,1 мл толуола и доводили температуру полученного таким образом раствора до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (МАО-сухой) в толуольный раствор (6,3 мл; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль, масса равна приблизительно 0,58 г) и затем комплекс $VCl_3(L8)$ (образец IP68) (2,61 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; $1 \cdot 10^{-5}$ моль, масса равна приблизительно 5,22 мг), полученный как описано в примере 16. Все выдерживали при магнитном перемешивании при температуре 20°C в течение 21 ч. Затем, полимеризацию прерывали добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали добавлением 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,14 г полиизопрена, имеющего смешанную структуру цис-1,4/транс-1,4/3,4 с содержанием транс-1,4 и цис-1,4 звеньев, равным 80,6%. Дополни-

ные характеристики процесса и полученного полиизопрена представлены в табл. 2.

На фиг. 33 представлен ИК-Фурье спектр полученного полиизопрена.

На фиг. 34 представлена кривая ГПХ (гель-проникающая хроматография) полученного полиизопрена.

Таблица 1. Полимеризация 1,3-бутадиена с помощью каталитических систем, включающих бис-иминовые комплексы ванадия

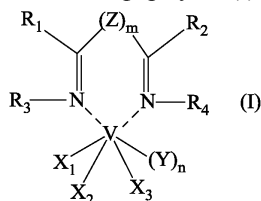
Пример	Температура (°C)	Время (ч)	Конверсия (%)	цис-1,4 (%)	транс-1,4 (%)	1,2 (%)	M _w (г·моль ⁻¹)	M _w /M _n
17	20	5	15,4	80,5	5,0	14,5	65000	2,0
18	20	5	23,4	82,9	2,8	14,3	125000	2,5
19	20	5	12,2	66,8	19,1	14,1	39000	1,8
20	20	5	18,3	64,7	21,8	13,5	95000	2,0
21	20	5	21,4	78,1	7,6	14,2	52300	1,9
22	20	5	27,5	75,9	8,3	15,8	135000	2,2
23	20	5	31,6	65,9	16,1	18,0	48700	2,3
24	20	5	36,8	61,3	20,4	18,3	87800	2,4
25	20	5	50,6	77,0	3,4	19,6	63000	2,5
26	20	5	72,9	61,8	15,4	22,8	115800	2,4
27	20	22	67,9	68,7	3,4	27,9	89800	2,6
28	20	5	11,2	63,3	18,9	17,8	42300	2,5
29	20	5	27	59,9	16,7	23,4	105000	2,4
30	20	70	59,7	61,5	14,5	24,0	59200	3,2
31	20	5	47,8	72,7	5,2	22,1	74500	2,7
32	20	5	66,3	68,7	18,5	12,8	148000	2,5
33	20	5	2,9	66,0	4,0	30,0	67600	2,8
34	20	3	85	61,4	10,2	28,4	111000	3,3
35	20	24	9,4	62,6	9,8	27,6	77900	3,0

Таблица 2. Полимеризация изопрена с помощью каталитических систем, включающих бис-иминовые комплексы ванадия

Пример	Температура (°C)	Время (ч)	Конверсия (%)	цис-1,4 (%)	транс-1,4 (%)	3,4 (%)	M _w (г·моль ⁻¹)	M _w /M _n
36	20	21	19,1	36,7	47,9	15,4	43700	2,6
37	20	21	47,6	70,6	6,6	22,8	105000	3,1
38	20	21	17,3	80,9	0	19,1	18900	2,3
39	20	21	10,3	73,8	6,8	19,4	24900	2,6

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов, включающий полимеризацию по меньшей мере одного сопряженного диена в присутствии каталитической системы, включающий по меньшей мере один бис-иминовый комплекс ванадия общей формулы (I)



где m равен 0 или 1;

Z представляет -CR₅R₆ группу, в которой R₅ и R₆, одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, или C₁-C₂₀-алкильную группу, линейную или разветвленную, или двухвалентную карбоциклическую ароматическую группу;

R_1 и R_2 , одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, или их выбирают из C_1 - C_{20} -алкильных групп, линейных или разветвленных;

R_3 и R_4 , одинаковые или различные, выбирают из фенильных групп, возможно замещенных линейными или разветвленными C_1 - C_{20} -алкильными группами;

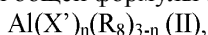
X_1 , X_2 и X_3 , одинаковые или различные, представляют собой атом галогена, такой как хлор, бром, йод;

Y представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ);

n равен 0 или 1.

2. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по п.1, где указанная каталитическая система включает по меньшей мере один сокатализатор (b), выбираемый из органических соединений элемента M' , отличного от углерода, причем указанный элемент M' выбирают из элементов, принадлежащих группам 2, 12, 13 или 14 Периодической таблицы элементов, таких как бор, алюминий, цинк, магний, галлий, олово, предпочтительно из алюминия, бора.

3. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по п.2, в котором указанный сокатализатор (b) выбирают из (b₁): алкилов алюминия общей формулы (II):



где X' представляет собой атом галогена, такой как хлор, бром, йод, фтор; R_8 выбирают из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно являются замещенными одним или более атомами кремния или германия, и n представляет собой целое число от 0 до 2.

4. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по п.2, в котором указанный сокатализатор (b) выбирают из (b₂): органических кислородсодержащих соединений элемента M' , отличного от углерода, принадлежащего к группам 13 или 14 Периодической таблицы элементов, предпочтительно из органических кислородсодержащих соединений алюминия, галлия, олова.

5. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по п.2, в котором указанный сокатализатор (b) выбирают из (b₃): соединений или смесей металлоорганических соединений элемента M' , отличного от углерода, способных вступать в реакцию с бис-иминовым комплексом ванадия общей формулы (I), удаляя из него σ -связанный заместитель X_1 , X_2 или X_3 , с образованием, с одной стороны, по меньшей мере одного нейтрального соединения, а с другой стороны, ионного соединения, состоящего из катиона, содержащего металл (V), координированный лигандом, и не координированного органического аниона, содержащего металл M' , отрицательный заряд которого делокализован в многоцентровой структуре.

6. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный сопряженный диен выбирают из 1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена), 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, цикло-1,3-гексадиена или их смесей; предпочтительно из 1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена).

7. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по любому из предшествующих пунктов, где в указанном бис-иминовом комплексе ванадия общей формулы (I):

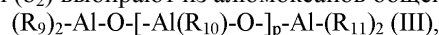
R_1 и R_2 , одинаковые, представляют собой метильную группу;

R_3 и R_4 , одинаковые, выбирают из фенильных групп, замещенных одной или более метильных, изопропильных, третбутильных групп;

X_1 , X_2 и X_3 , одинаковые, представляют собой хлор.

8. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по п.3, где указанные алкилы алюминия (b₁) общей формулы (II) представляют собой диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ); моноэтилалюминийдихлорид (ЭАДХ), этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ).

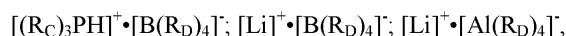
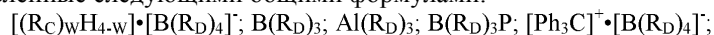
9. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по п.4, в котором указанные органические кислородсодержащие соединения (b₂) выбирают из алюмоксанов общей формулы (III)



где R_9 , R_{10} и R_{11} , одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, атом галогена, такой как хлор, бром, йод, фтор, или их выбирают из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно являются замещенными одним или более атомами кремния или германия, и p представляет собой целое число от 0 до 1000.

10. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по п.9, где указанное органическое кислородсодержащее соединения (b₂) представляет собой метилалюмоксан (МАО).

11. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по п.5, в котором указанные соединения или смеси соединений (b₃) выбирают из органических соединений алюминия и особенно бора, таких как соединения, представленные следующими общими формулами:



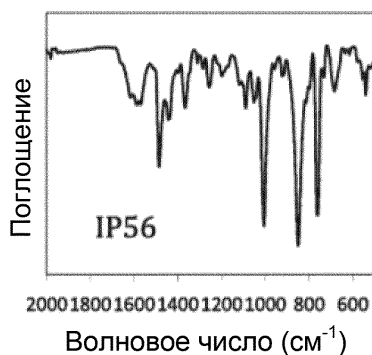
где w является целым числом от 0 до 3, каждая группа R_C независимо представляет собой алкильную группу или арильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, и каждая группа R_D независимо представляет собой арильную группу, частично или полностью, предпочтительно полностью, фто-

рированную, содержащую от 6 до 20 атомов углерода, Р представляет собой пиррольный радикал, возможно замещенный.

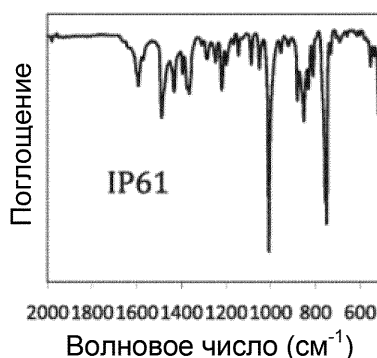
12. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по любому из предшествующих пунктов, где указанный способ осуществляют в присутствии инертного органического растворителя, выбранного из насыщенных алифатических углеводородов, таких как бутан, пентан, гексан, гептан или их смеси; насыщенных циклоалифатических 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 метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смеси; предпочтительно из насыщенных алифатических углеводородов, ароматических углеводородов.

13. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по п.12, в котором концентрация сопряженного диена, подлежащего (со)полимеризации, в указанном инертном органическом растворителе составляет от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 20 мас.%, относительно общей массы смеси сопряженного диена и инертного органического растворителя.

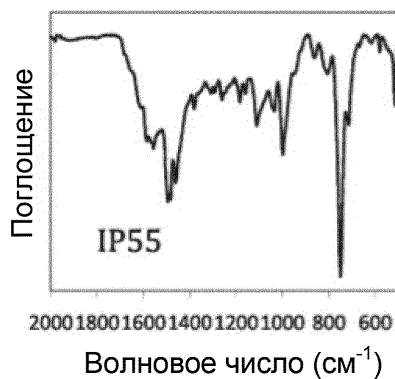
14. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов по любому из предшествующих пунктов, где указанный способ осуществляют при температуре от -70 до $+100^{\circ}\text{C}$, предпочтительно от -20 до $+80^{\circ}\text{C}$.



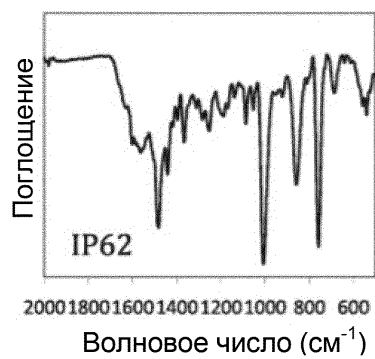
Фиг. 1



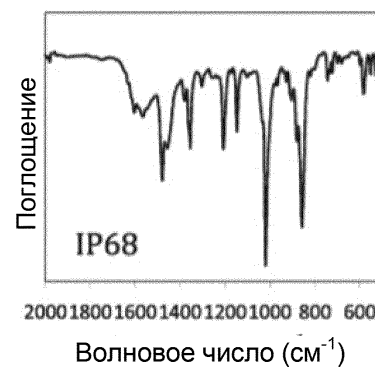
Фиг. 2



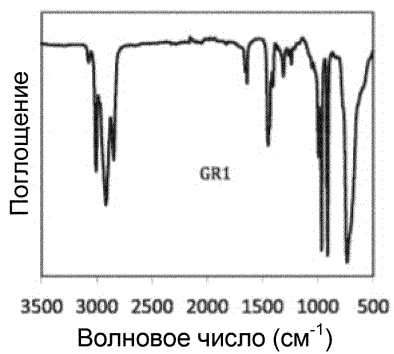
Фиг. 3



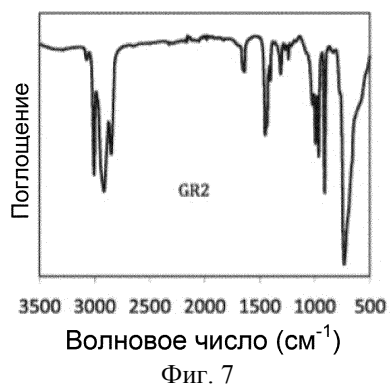
Фиг. 4



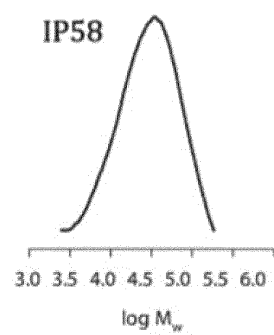
Фиг. 5



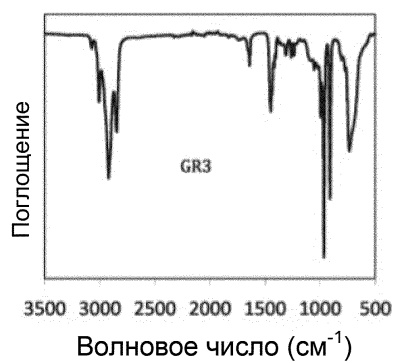
Фиг. 6



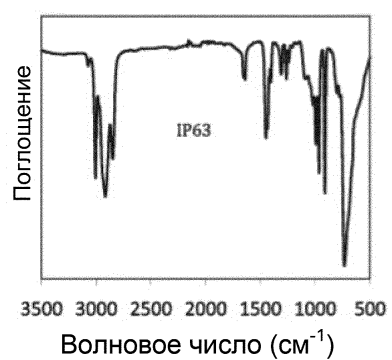
Фиг. 7



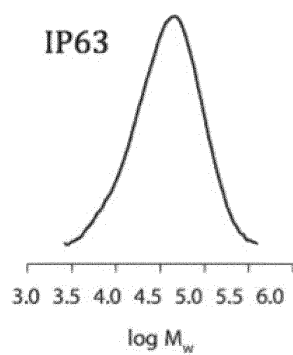
Фиг. 8



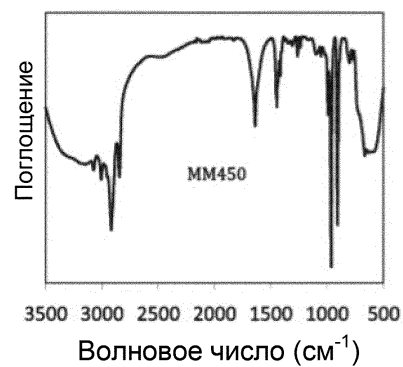
Фиг. 9



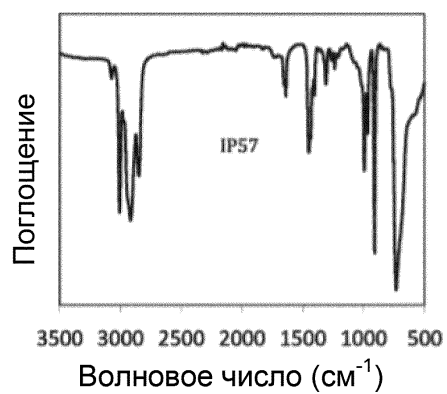
Фиг. 10



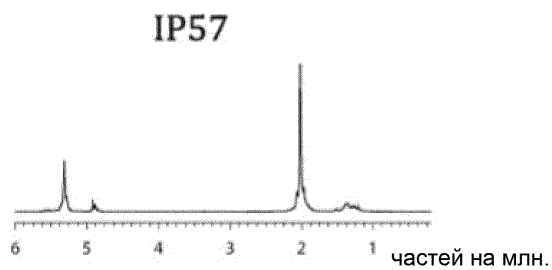
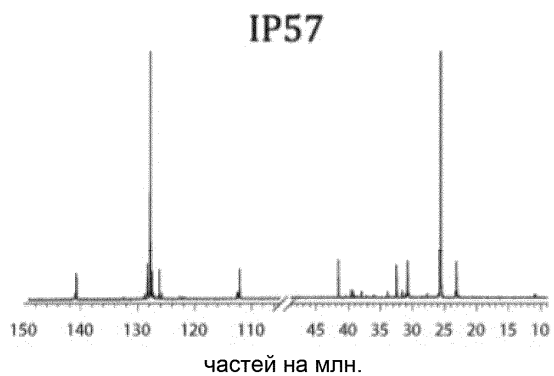
Фиг. 11



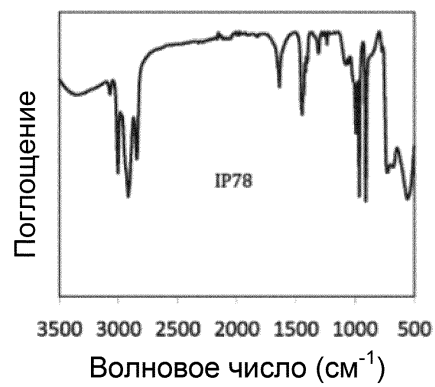
Фиг. 12



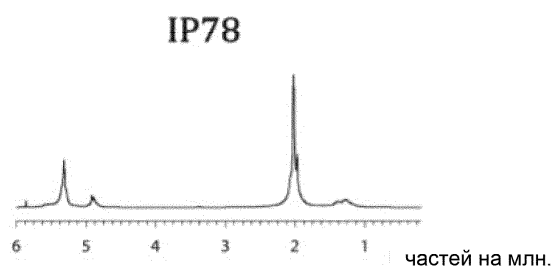
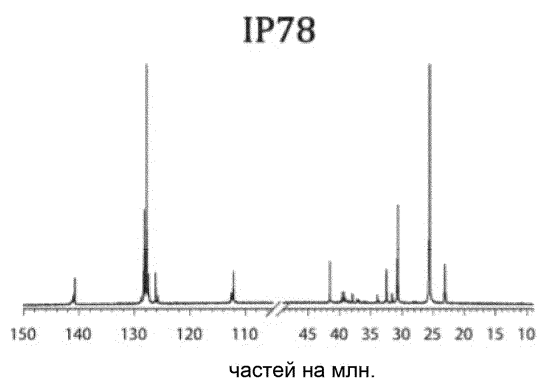
Фиг. 13



Фиг. 14

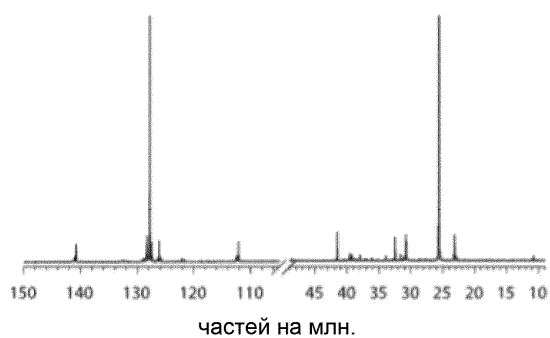


Фиг. 15

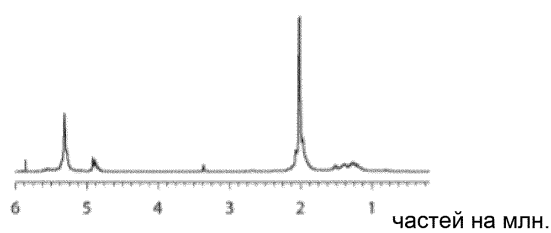


Фиг. 16

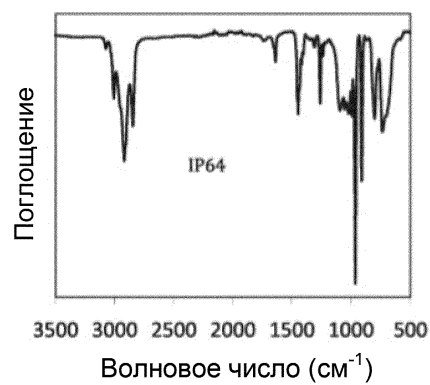
IP59



IP59

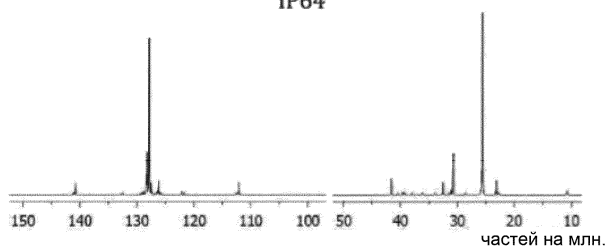


Фиг. 17

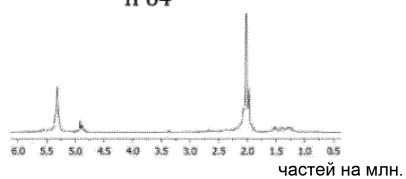


Фиг. 18

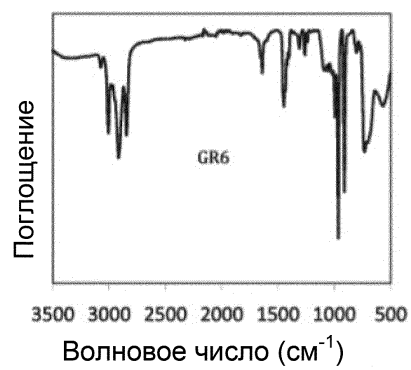
IP64



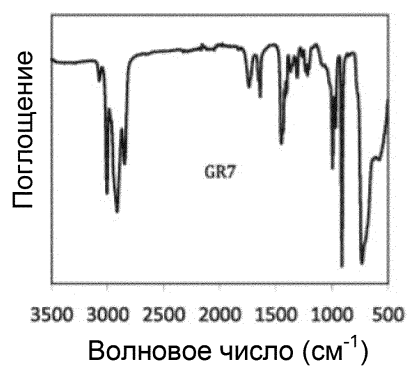
IP64



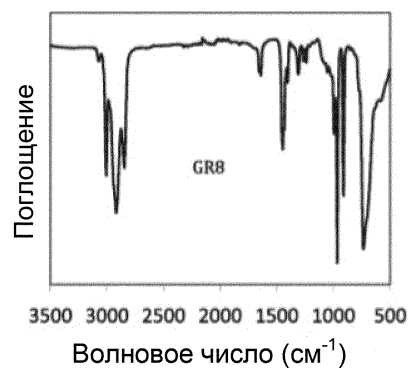
Фиг. 19



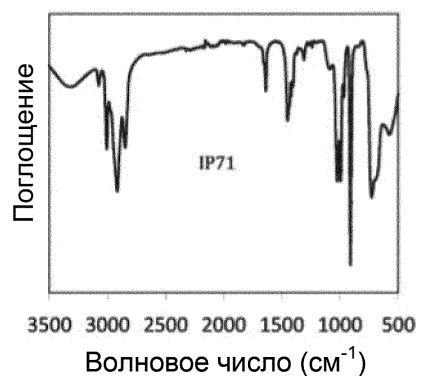
Фиг. 20



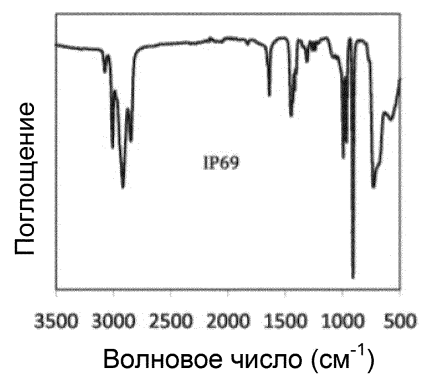
Фиг. 21



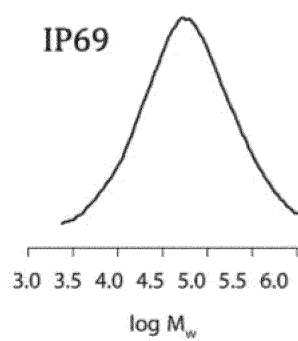
Фиг. 22



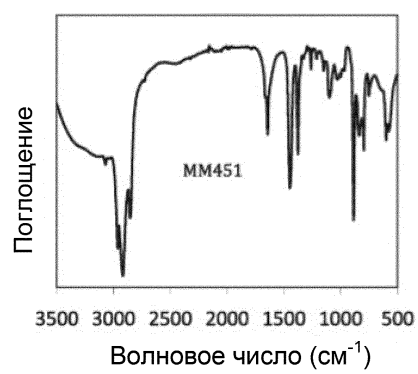
Фиг. 23



Фиг. 24

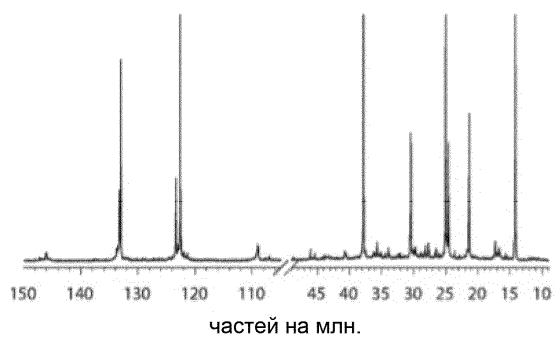


Фиг. 25

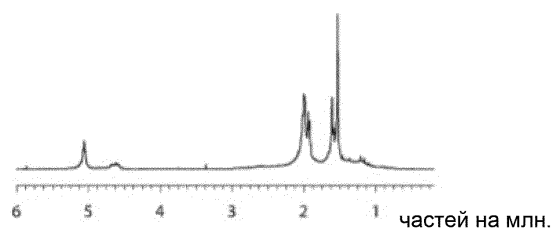


Фиг. 26

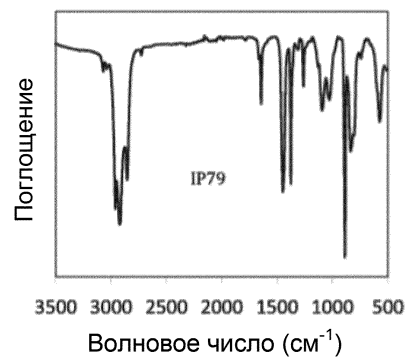
MM451



MM451



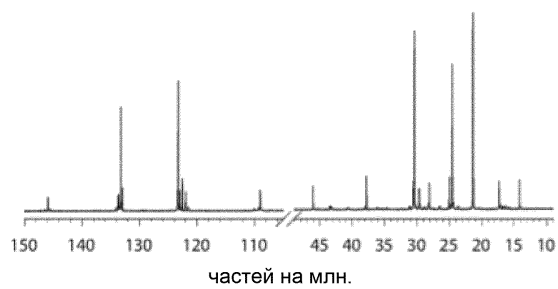
Фиг. 27



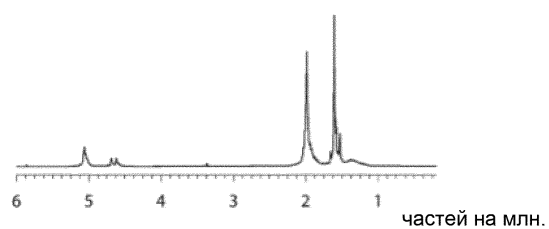
Фиг. 28

036489

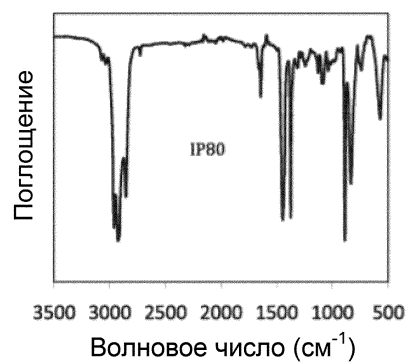
IP79



IP79

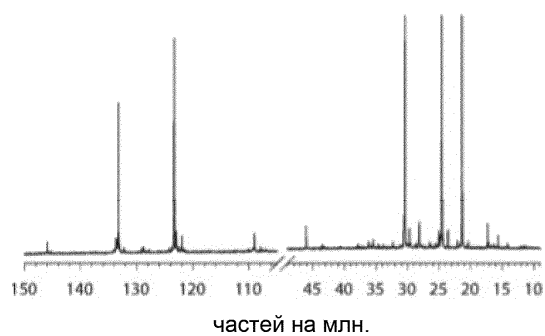


Фиг. 29

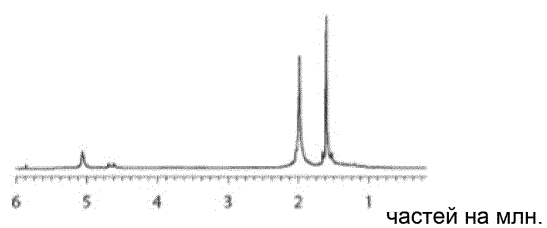


Фиг. 30

IP80

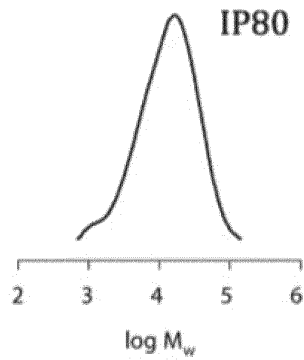


IP80

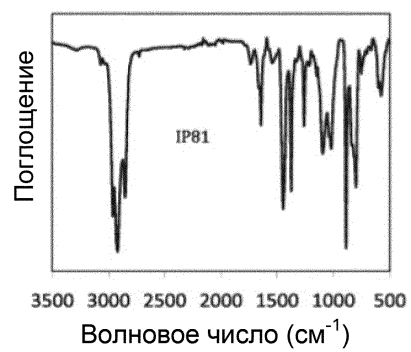


Фиг. 31

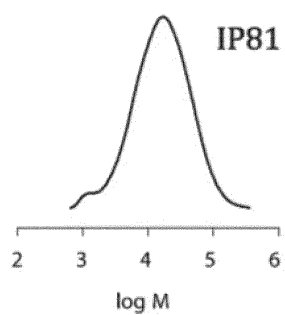
IP80



Фиг. 32



Фиг. 33



Фиг. 34

