

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 037148

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.02.11

(21) Номер заявки
201990936

(22) Дата подачи заявки
2017.10.20

(51) Int. Cl. C08F 236/06 (2006.01)
C08F 236/08 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 136/08 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ (СО)ПОЛИМЕРОВ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ПИРИДИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА (III)

(31) 102016000105714

(32) 2016.10.20

(33) IT

(43) 2019.09.30

(86) PCT/IB2017/056525

(87) WO 2018/073795 2018.04.26

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

(74) Представитель:

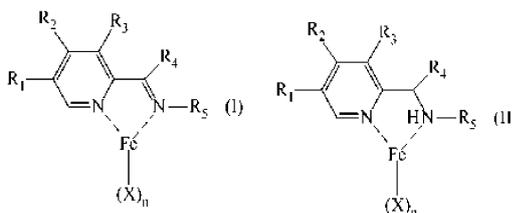
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)

(56) US-B1-6479601
US-A1-2016272742
WO-A1-2016042014
US-A1-2015329654
US-A1-2001036899

(72) Изобретатель:

Риччи Джованни, Пампалони Гвидо,
Соммацци Анна, Гуэльфи Массимо,
Маси Франческо (IT)

(57) Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов, включающий полимеризацию по меньшей мере одного сопряженного диена в присутствии каталитической системы, содержащей (а) по меньшей мере один пиридилный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II):



где R_1 , R_2 и R_3 представляют собой атом водорода, а R_4 представляет собой атом водорода или метильную группу, R_5 представляет собой фенильную группу, 2-метилфенильную группу, 2-этилфенильную группу, 2-трет-бутилфенильную группу, 2-изопропилфенильную группу, 2,6-диэтилфенильную группу, 2,6-диизопропилфенильную группу или 2,4,6-триметилфенильную группу, или представляет собой циклогексильную группу, X, взаимно одинаковые, представляют собой атом хлора, n составляет 3; (b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из (b₂) алюмоксанов общей формулы (IV): $(R_{10})_2-Al-O-[-Al(R_{11})-O-]_m-Al-(R_{12})_2$ (IV), где R_{10} , R_{11} и R_{12} , одинаковые или разные, представляют собой атом водорода, или атом галогена, такого как хлор, бром, йод, фтор, или выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомами кремния или германия; и m является целым числом в диапазоне от 0 до 1000.

B1

037148

037148

B1

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

Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу получения сопряженных диенов, включающему полимеризацию по меньшей мере одного сопряженного диена в присутствии каталитической системы, содержащей: (а) по меньшей мере один пиридилный комплекс железа (III); (b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических производных алюминия.

Настоящее изобретение также относится к каталитической системе, содержащей: (а) по меньшей мере один пиридилный комплекс железа (III); (b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических производных алюминия.

Известно, что стереоспецифичная (со)полимеризация сопряженных диенов является очень важным способом в химической промышленности для получения продуктов, которые используют в качестве наиболее широко применяемых типов резины.

Кроме того, известно, что из различных полимеров, которые можно получить путем стереоспецифичной полимеризации 1,3-бутадиена (то есть 1,4-цис, 1,4-транс, 1,2 синдиотактический, 1,2 изотактический, 1,2 атактический, со смешанной 1,4-цис/1,2 структурой с различным содержанием 1,2 звеньев), только 1,4-цис полибутадиен и 1,2 синдиотактический полибутадиен производятся в промышленном масштабе и имеют коммерческое значение. Более подробную информацию относительно указанных полимеров можно, например, найти в Takeuchi Y. et al., "New Industrial Polymers", "American Chemical Society Symposium Series" (1974), Vol. 4, pg. 15-25; Halasa A. F. et al., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (1989), 4th Ed., Kroschwitz J. I. Ed., John Wiley and Sons, New York, Vol. 8, pg. 1031-1045; Tate D. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (1989), 2nd Ed., Mark H. F. Ed., John Wiley and Sons, New York, Vol. 2, pg. 537-590; Kerns M. et al., "Butadiene Polymers" в "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (2003), Mark H. F. Ed., Wiley, Vol. 5, pg. 317-356.

Обычно, 1,4-цис-полибутадиен получают с помощью способов полимеризации, в которых используют различные каталитические системы, содержащие катализаторы на основе титана (Ti), кобальта (Co), никеля (Ni), неодима (Nd). Каталитические системы, содержащие катализаторы на основе кобальта, имеют высокую каталитическую активность и стереоспецифичность и могут считаться наиболее универсальными из указанных выше, поскольку при изменении их состава они способны обеспечить все возможные стереоизомеры полибутадиена, указанные выше, 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, pg. 53-108; Thiele S. K. H. et al., "Macromolecular Science. PartC: Polymer Reviews" (2003), C43, pg. 581-628; Osakada, K. et al., "Advanced Polymer Science" (2004), Vol. 171, pg. 137-194; Friebe L. et al., "Advanced Polymer Science" (2006), Vol. 204, pg. 1-154.

Кроме того, было исследовано, что катализаторы на основе железа (Fe) успешно применяют в процессах (со)полимеризации сопряженных диенов. Один из первых исследований в литературе по каталитическим системам, содержащим катализаторы на основе железа (Fe), касалось (со)полимеризации 1,3-бутадиена и изопрена с помощью каталитических систем, содержащих ацетилацетонат железа $[Fe(acac)_3]$, три-изобутилалюминия (TIBA) и 1,10-фенантролин (phen), как описано, например, в Zhang Z. Y. et al., "Journal of Molecular Catalysis" (1982), Vol. 17, Issue 1, pg. 65-76. Указанная каталитическая система способна обеспечить бинарный полибутадиен со смешанной 1,4-цис/1,2 структурой с равным содержанием 1,4-цис и 1,2 звеньев.

В патенте US 6160063 описана каталитическая система, полученная путем сочетания или реакции соединения, содержащего железо (например, карбоксилата железа, В-дикетоната железа, алкоксида железа, арилалкоксида железа), органического соединения магния и циклического гидрофосфита. Указанная выше каталитическая система особенно подходит для полимеризации 1,3-бутадиена для обеспечения бинарного полибутадиена со смешанной 1,4-цис/1,2 структурой.

В патенте US 6180734 описана каталитическая система, полученная путем сочетания или реакции соединения, содержащего железо (например, карбоксилата железа, В-дикетоната железа, алкоксида железа, арилалкоксида железа), циклического гидрофосфита и органического соединения алюминия. Указанная выше каталитическая система особенно подходит для полимеризации 1,3-бутадиена для обеспечения 1,2 синдиотактического полибутадиена.

В патенте US 6211313 описана каталитическая система, полученная путем сочетания или реакции соединения, содержащего железо (например, карбоксилата железа, В-дикетоната железа, алкоксида железа, арилалкоксида железа), циклического гидрофосфита и алюмоксана. Указанная выше каталитическая система особенно подходит для полимеризации 1,3-бутадиена для обеспечения 1,2 синдиотактического полибутадиена.

В патенте US 6277779 описана каталитическая система, полученная путем сочетания или реакции соединения, содержащего железо (например, карбоксилата железа, β-дикетоната железа, алкоксида железа, арилалкоксида железа), дигидрокарбонилгидрофосфита и органического соединения алюминия. Указанная выше каталитическая система особенно подходит для полимеризации 1,3-бутадиена для обеспечения 1,2 синдиотактического полибутадиена с температурой плавления, которая может находиться в диапазоне от 100 до 200°C, в зависимости от компонентов и соотношений между разными компонентами, присутствующими в указанной каталитической системе.

В патентах US 6284702 и US 6388030 описана каталитическая система, полученная путем сочетания или реакции соединения, содержащего железо (например, карбоксилата железа, В-дикетоната железа, алкоксида железа, арилалкоксида железа), органического соединения магния и дигидрокарбилгидрофосфита. Указанная выше каталитическая система особенно подходит для полимеризации 1,3-бутадиена для обеспечения 1,2 синдиотактического полибутадиена с температурой плавления, которая может находиться в диапазоне от 100 до 190°C, в зависимости от компонентов и соотношений между разными компонентами, присутствующими в указанной каталитической системе.

Каталитические системы, содержащие, например, диэтил-бис(2,2'-бипиридин) железа [FeEt₂(bipy)₂] и метилалюмоксан (MAO), или содержащие различные комплексы дихлорида железа (FeCl₂) с бидентатными ароматическими аминами (например, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином (tmeda), N,N'-диметилэтилендиамином (dmeda), 2,2'-бипиридином (bipy), 1,10-фенантролином (phen) и соединениями алюминия [например, алкильными соединениями алюминия (AlR₃, где R представляет собой этил, изобутил), метилалюмоксаном (MAO)], являются чрезвычайно активными в процессах (со)полимеризации сопряженных диенов, как описано, например, в международной патентной заявке WO 02/102861; или в Bazzini C. et al., "Macromolecular Rapid Communications" (2002), Vol. 23(15), pg. 922-927; Bazzini C et al., "Polymer Communication" (2004), Vol. 45, pg. 2871-2875; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2003), Vol. 204-205, pg. 287-293; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, Issues 5-6, pg. 661-676. Такие каталитические системы способны обеспечить полибутадиены с преобладающей 1,2 структурой; в частности, полибутадиены, полученные при низких температурах, имеют приблизительно 90% 1,2 структуры и 50% содержания синдиотактических пентад, при этом содержание 1,2 звеньев и синдиотактических пентад снижается при увеличении температуры полимеризации. Кроме того, полибутадиены, полученные с указанными выше каталитическими системами, имеют очень высокую среднюю молекулярную массу (M_w) и скорее ограниченный индекс полидисперсности (ИПД), который соответствует соотношению M_w/M_n (M_n = среднечисленная молекулярная масса), например, в диапазоне от 1 до 2, что указывает на "псевдоживую" природу указанных каталитических систем, которые обозначают как системы "с одним реакционным центром". Наблюдали также значимый эффект природы аминного лиганда на каталитическую активность указанных каталитических систем: в частности, каталитическая активность снижалась по мере увеличения пространственного размера лиганда. Кроме того, тип соединения алюминия также может оказывать влияние на каталитическую активность: в действительности, было обнаружено, что, когда применяют метилалюмоксан (MAO), наблюдается увеличение содержания 1,2 звеньев при тех же условиях полимеризации. Кроме того, было показано, что указанные выше каталитические системы являлись чрезвычайно активными и селективными не только в процессе полимеризации 1,3-бутадиена, но также в процессе (со)полимеризации других сопряженных диенов, таких как изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, обеспечивая (со)полимеры с различными структурами, такими как 3,4 синдиотактический полиизопрен, цис-1,4-поли(2,3-диметил-1,3-бутадиен), Е-1,2-синдиотактический поли(3-метил-1,3-пентадиен).

Каталитические системы, содержащие терпиридиновые комплексы железа [например, FeCl₃ (терпиридин)] в сочетании с подходящими алкилирующими агентами, используют в процессе стереоспецифичной полимеризации сопряженных диенов: указанные каталитические системы демонстрируют не подчиняющуюся какой-то определенной зависимости каталитическую активность и способны обеспечить полибутадиены с транс-1,4 структурой, как описано, например, в Nakayama Y. et al., "Macromolecules" (2003), Vol. 36(21), pg. 7953-7958.

Каталитические системы, полученные путем сочетания карбоксилатов железа (III) (например, 2-этилгексаноата железа (III) [Fe(2-ЕНА)₃]Fe(III)), с три-изобутилалюминием (AlⁱBu₃) в гексане, в присутствии фосфатов (например, триэтилфосфата) способны полимеризовать 1,3-бутадиен в полибутадиен с преобладающей 1,2 структурой и высокой степенью синдиотактичности, как описано, например, в Gong D. et al., "Polymer" (2009), Vol. 50, pg. 5980-5986.

Каталитические системы, содержащие комплексы, полученные из хлорида железа (III) (FeCl₃) или из тетрагидрата хлорида железа (II) (FeCl₂·4H₂O) с замещенным 2,6-бис[1-(иминофенил)этил]пиридином или 2,6-бис(имино)пиридином в присутствии метилалюмоксана (MAO), способны обеспечить полибутадиены с высоким содержанием 1,4-транс структуры (>90%), или с 1,4-цис/1,4-транс смешанной структурой, в зависимости от используемой каталитической системы, как описано, например, в Gong D. et al., "Polymer" (2009), Vol. 50, pg. 6259-6264; Gong D. et al., "Inorganic Chimica Acta" (2011), Vol. 373, Issue 1, pg. 47-53.

Каталитические системы, содержащие комплексы, полученные из хлорида железа (III) (FeCl₃) или из тетрагидрата хлорида железа (II) (FeCl₂·4H₂O) с замещенным 2,6-бис[1-(2-бензимидазол)]пиридином или 2,6-бис(пирозолил)пиридином в присутствии модифицированного метилалюмоксана (ММАО) или диэтилалюминия хлорида (AlEt₂Cl) способны обеспечить полибутадиены с различной структурой, то есть 1,4-транс или 1,4-цис, в зависимости от используемой каталитической системы, как описано, например, в Gong D. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2012), Vol. 702, pg. 10-18.

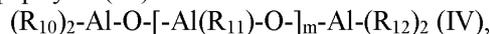
Клешнеобразные бис-иминные комплексы железа (II) [Fe(II)] в сочетании с алкилалюминием (на-

гексильную группу;

X, взаимно одинаковые, представляют атом хлора, n составляет 3;

(b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из

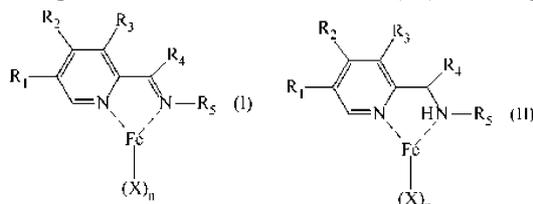
(b₂) алюмоксанов общей формулы (IV):



где R₁₀, R₁₁ и R₁₂, одинаковые или разные, представляют собой атом водорода, или атом галогена, такого как, например, хлор, бром, йод, фтор; или выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомами кремния или германия; а m является целым числом в диапазоне от 0 до 1000.

Настоящее изобретение также относится к каталитической системе, содержащей

(a) по меньшей мере один пиридинильный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II)

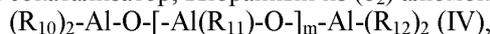


где R₁, R₂ и R₃ представляют собой атом водорода, а R₄ представляет собой атом водорода или метильную группу,

R₅ представляет собой фенильную группу, 2-метилфенильную группу, 2-этилфенильную группу, 2-трет-бутилфенильную группу, 2-изопропилфенильную группу, 2,6-диэтилфенильную группу, 2,6-диизопропилфенильную группу или 2,4,6-триметилфенильную группу, или представляет собой циклогексильную групп,

X, взаимно одинаковые, представляют собой атом хлора, n составляет 3,

(b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из (b₂) алюмоксанов общей формулы (IV)



где R₁₀, R₁₁ и R₁₂, одинаковые или разные, представляют атом водорода, или атом галогена, такого как, например, хлор, бром, йод, фтор, или выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомами кремния или германия, и m является целым числом в диапазоне от 0 до 1000.

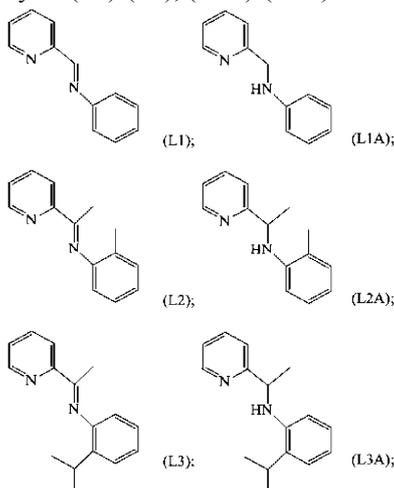
Для целей представленного описания и прилагаемой формулы изобретения, определения числовых диапазонов всегда включают крайние значения, если не указано иное.

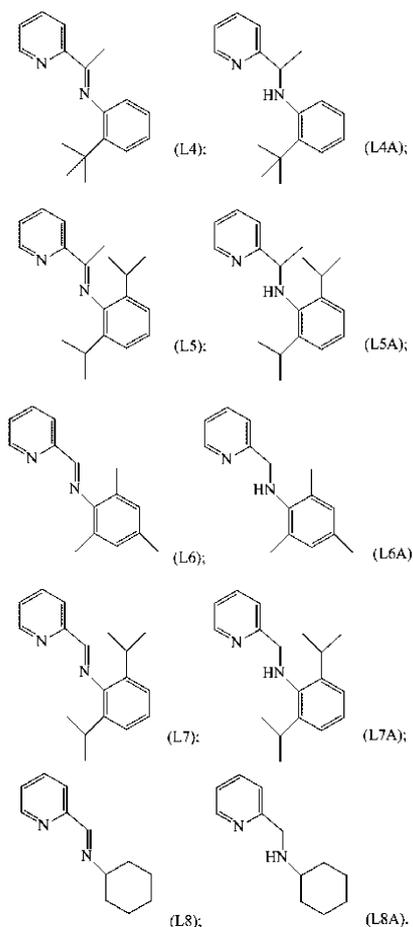
Для целей представленного описания и прилагаемой формулы изобретения, термин "содержащий/включающий" также включает термины "который по существу состоит из" или "который состоит из".

Пиридинильный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II) можно представлять согласно настоящему изобретению в любом физическом состоянии, таком как, например, выделенная и очищенная твердая форма, сольватированная в подходящем растворителе форма или форма на носителе из подходящих органических или неорганических твердых веществ, предпочтительно в гранулированной или порошкообразной физической форме.

Пиридинильный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II) получают, используя в качестве исходных лиганды, известные в уровне техники.

Специфическими примерами лигандов, используемых для целей настоящего изобретения являются лиганды, имеющие следующие формулы (L1)-(L8), (L1A)-(L8A):





Указанные лиганды с формулами (L1)-(L8), (L1A)-(L8A) можно получить с помощью способов, известных в уровне техники. Например, указанные лиганды, имеющие формулы (L1)-(L8), можно получить с помощью способа, включающего: (1) реакции конденсации между подходящим анилином или циклогексиламином и 2-пиридинкарбальдегидом или 2-ацетилпиридином, с образованием соответствующего имина, как описано, например, в Wu J. et al., "Journal of American Chemical Society" (2009), Vol. 131(36), pg. 12915-12917; Laine V. T. et al., "European Journal of Inorganic Chemistry" (1999), Vol. 6, pg. 959-964; Bianchini C. et al., "New Journal of Chemistry" (2002), Vol. 26(4), pg. 387-397; Lai Yi-C. et al., "Tetrahedron" (2005), Vol. 61(40), pg. 9484-9489. Указанные лиганды, имеющие формулы (L1)-(L8), могут реагировать по меньшей мере с одним восстановителем (например, боргидридом натрия) с получением лигандов, имеющих формулы (L1A)-(L8A).

Пиридинный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II) можно получить в соответствии со способами, известными в уровне техники. Например, указанный пиридинный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II) можно получить по реакции между соединениями железа общей формулы $Fe(X)_3$, где X является атомом галогена, такого как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор, как таковой или в виде комплексов с простыми эфирами [например, диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном (ТГФ), диметоксиэтаном] или с водой, с подходящими пиридиновыми лигандами, такими как лиганды, имеющие формулы (L1)-(L8) или (L1A)-(L8A), приведенные выше, с молярным соотношением лиганд (L)/железо (Fe) в диапазоне от 1 до 2, работая, предпочтительно, в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который можно выбрать, например, из хлорированных растворителей (например, дихлорметана, растворителей в виде простых эфиров [например, тетрагидрофурана (ТГФ)], спиртовых растворителей (например, бутанола), углеводородных растворителей (например, толуола, гексана) или их смесей, при температуре в диапазоне от комнатной температуры до 110°C. Пиридинный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II), полученный таким образом, затем можно выделить с помощью способов, известных в уровне техники, таких как, например, промывание полученного твердого продукта в подходящем растворителе (например, гептане) с послушной сушкой (например, под вакуумом). Более подробную информацию по способу получения указанного пиридинного комплекса железа (III) общей формулы (I) или (II) можно найти в следующих примерах.

Для целей представленного описания и прилагаемой формулы изобретения выражение "комнатная температура" обозначает температуру в диапазоне от 20 до 25°C.

Как известно, алюмоксаны представляют собой соединения, содержащие Al-O-Al связи, с различным соотношением O/Al, получаемые согласно способам, известным в уровне техники, например, по реакции, в контролируемых условиях, алкилалюминия или галогенида алкилалюминия, с водой или с

другими соединениями, содержащими заранее заданные количества доступной воды, как, например, в случае реакции триметилалюминия с гексагидратом сульфата алюминия, пентагидратом сульфата меди, или пентагидратом сульфата железа.

Указанные алюмоксаны и, в частности, метилалюмоксан (МАО), представляют собой соединения, которые можно получить с помощью известных способов получения металлорганических соединений, как, например, путем добавления триметилалюминия к суспензии в гексагидрате сульфата алюминия.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, указанные алюмоксаны общей формулы (IV) (b₂) можно выбрать, например из метилалюмоксана (МАО), этилалюмоксана, н-бутилалюмоксан, тетра-изобутилалюмоксана (ТІВАО), трет-бутилалюмоксана, тетра-(2,4,4-триметилпентил)алюмоксана (ТТМРАО), тетра-(2,3-диметилбутил)алюмоксана (ТДМВАО), тетра-(2,3,3-триметилбутил)алюмоксана (ТТМВАО) или их смесей. Метилалюмоксан (МАО) является особенно предпочтительным.

Более подробную информацию по алюмоксанам общей формулы (IV) можно найти, например, в международной патентной заявке WO 2011/061151.

В целом, образование каталитической системы, содержащей пиридилный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II) и сокатализатор (b), предпочтительно проводят в жидкой среде, более предпочтительно углеводородном растворителе. Выбор пиридилного комплекса железа (III) общей формулы (I) или (II) и сокатализатора (b), а также конкретной используемой методики, можно менять в соответствии с молекулярной структурой и желаемым результатом, в соответствии с аналогичными случаями, описанными в соответствующей литературе и доступными специалистам в данной области техники для других комплексов переходных металлов с лигандами различной природы, таких как описаны, например, в: Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, pg. 661-676; Ricci G. et al., "Ferrocenes: Compounds, Properties and Applications" (2011), Elisabeth S. Phillips Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 273-313; Ricci G. et al., "Chromium: Environmental, Medical and Material Studies" (2011), Margaret P. Salden Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 121-1406; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 39-81; Ricci G. et al., "Phosphorus: Properties, Health effects and Environment" (2012), Ming Yue Chen and Da-Xia Yang Eds., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 53-94.

Предпочтительно, когда используемые для образования каталитической системы для (со)полимеризации согласно настоящему изобретению (со)катализаторы (b) можно поместить в контакт с пиридилным комплексом железа (III) общей формулы (I) или (II) в такой пропорции, что молярное соотношение между алюминием, присутствующим в (со)катализаторах (b), и железом, присутствующим в пиридилном комплексе железа (III) общей формулы (I) или (II), находится в диапазоне от 1 до 10000, предпочтительно в диапазоне от 50 до 1000. Последовательность, в которой пиридилный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II) и (со)катализатор помещают в контакт друг с другом не является особенно критичной.

Для целей представленного описания и прилагаемой формулы изобретения термины "моль" и "молярное соотношение" используют как со ссылкой на соединения, состоящие из молекул, так и со ссылкой на атомы и ионы, чтобы не использовать для последних термины грамм-атом или атомное соотношение, несмотря на то что эти термины более корректны с научной точки зрения.

Для целей настоящего изобретения, другие добавки или компоненты при необходимости можно добавлять в указанную выше каталитическую систему так, чтобы она удовлетворяла специфическим практическим требованиям. Следовательно, полученные таким образом каталитические системы можно считать включенными в объем притязаний настоящего изобретения. Добавки и/или компоненты, которые можно добавлять в процессе получения и/или смешивания каталитической системы по настоящему изобретению, 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), выбранные, например, из неполимеризуемых олефинов; пространственно затрудненные или обедненные электронной плотностью простые эфиры; галогенирующие агенты, такие как, например, галогениды кремния, галогенированные углеводороды, предпочтительно хлорированные; или их смеси.

Указанную каталитическую систему можно получить, как уже указано выше, согласно способам, известным в данной области техники.

Например, указанную каталитическую систему можно получить отдельно (предварительно приготовить) и после этого ввести в среду (со)полимеризации. В этом случае, указанную каталитическую систему можно получить путем введения во взаимодействие по меньшей мере одного пиридилного комплекса железа (III) общей формулы (I) или (II) по меньшей мере с одним сокатализатором (b), возможно в присутствии других добавок или компонентов, выбранных из перечисленных выше, в присутствии растворителя, такого как, например, толуол, гептан, при температуре в диапазоне от 20 до 60°C, в течение периода времени от 10 с до 10 ч, предпочтительно от 30 с до 5 ч. Более подробно об указанной каталитической системе можно найти в примерах, приведенных ниже.

Альтернативно, указанную каталитическую систему можно получить *in situ*, то есть непосредственно

в среде (со)полимеризации. В этом случае, указанную каталитическую систему можно получить путем отдельного введения пиридилного комплекса железа (III) (а) общей формулы (I) или (II), сокатализатора (b) и предварительно выбранных сопряженных диен(ов), подлежащих (со)полимеризации, работая в условиях, в которых проводят (со)полимеризацию.

Для целей настоящего изобретения указанные выше каталитические системы также могут быть нанесены на подложку из инертных твердых носителей, предпочтительно содержащих оксиды кремния и/или алюминия, таких как, например, диоксид кремния, оксид алюминия или алюмосиликаты. Для нанесения на подложку указанных каталитических систем можно использовать известные методики нанесения на подложку, обычно включающие контакт, в подходящей инертной жидкой среде, между подложкой, возможно активированной до температур свыше 200°C, и одним или обоими компонентами (а) и (b) каталитической системы по настоящему изобретению. Нет необходимости для целей настоящего изобретения, в том чтобы наносить на подложку оба компонента, поскольку только пиридилный комплекс железа (III) (а) общей формулы (I) или (II) или сокатализатор (b) может присутствовать на поверхности подложки. В последнем случае отсутствующий на поверхности компонент после этого приводят в контакт в нанесенным на подложку компонентом, когда в процессе полимеризации нужно получить активный катализатор.

Объем настоящего изобретения также включает пиридилный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II) и каталитические системы на его основе, которые нанесены на подложку из твердого вещества путем функционализации последнего с образованием ковалентной связи между твердым веществом и пиридилным комплексом железа (III) общей формулы (I) или (II).

Количество пиридилного комплекса железа (III) (а) общей формулы (I) или (II) и сокатализатора (b), которые можно использовать в способе по настоящему изобретению, меняются в зависимости от проводимого способа (со)полимеризации. Указанное количество является, однако, таким, чтобы получить молярное соотношение между алюминием, присутствующим в сокатализаторе (b), и железом, присутствующим в пиридилном комплексе железа (III) общей формулы (I) или (II), в пределах значений, указанных выше.

Специфическими примерами сопряженных диенов, которые можно использовать в способе по настоящему изобретению, являются: 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен), 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, цикло-1,3-гексадиен. Предпочтительными (со)полимеризуемыми сопряженными диенами являются 1,3-бутадиен, изопрен. Указанные выше (со)полимеризуемые сопряженные диены можно использовать по отдельности или в смеси с двумя или более диенами. В последнем случае, то есть при использовании смеси из двух или более диенов, будет получен сополимер.

Обычно способ по настоящему изобретению можно проводить в присутствии растворителя полимеризации, обычно выбранного из инертных органических растворителей, таких как, например: насыщенные алифатические углеводороды, такие как, например, бутан, пентан, гексан, гептан или их смеси; насыщенные циклоалифатические углеводороды, такие как, например, циклопентан, циклогексан или их смеси; моноолефины, такие как, например, 1-бутен, 2-бутен или их смеси; ароматические углеводороды, такие как, например, бензол, толуол, ксилол или их смеси; галогенированные углеводороды, такие как, например, метилхлорид, хлороформ, тетрахлорид углерода, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смеси. Предпочтительно растворитель (со)полимеризации выбран из насыщенных алифатических углеводородов.

Альтернативно, указанный способ можно проводить при использовании в качестве растворителя (со)полимеризации тех же сопряженных диен(ов), которые подлежат (со)полимеризации, в соответствии со способом, известным как "полимеризация в объеме".

Обычно концентрация сопряженного диена, подлежащего (со)полимеризации в указанном растворителе (со)полимеризации, находится в диапазоне от 5 до 50 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 10 до 20 мас.%, относительно общей массы смеси сопряженного диена и инертного органического растворителя.

Обычно указанный способ можно проводить при температуре в диапазоне от -70°C до +100°C, предпочтительно в диапазоне от -20°C до +80°C.

Что касается давления, предпочтительно работать при давлении компонентов (со)полимеризуемой смеси.

Указанный способ можно проводить как в непрерывном режиме, так и партиями.

Как указано выше, способ по настоящему изобретению позволяет получить (со)полимеры сопряженных диенов таких как, например, линейный или разветвленный полибутадиен или линейный или разветвленный полиизопрен со смешанной структурой, то есть полибутадиен с различным содержанием 1,4-цис, 1,4-транс и 1,2 звеньев или полиизопрен с различным содержанием 1,4-цис, 1,4-транс и 3,4 звеньев, которые могут, следовательно, иметь разные конечные применения (например, применение в автомобильном секторе для производства шин).

Для более хорошего понимания настоящего изобретения и его практической реализации, ниже приведены некоторые иллюстративные и неограничивающие изобретение примеры.

Примеры

Реагенты и материалы.

Ниже приведены реагенты и материалы, используемые в следующих примерах изобретения, виды их возможной предварительной обработки и их производитель:

- хлорид железа (III) (FeCl_3) (Aldrich): степень чистоты 99,9%, использовали как есть;
- метилаломоксан (MAO) (10 мас.% раствор в толуоле) (Crompton): использовали как есть;
- анилин (Aldrich): перегоняли при пониженном давлении и хранили в инертной атмосфере;
- соляная кислота в виде 37%-ного водного раствора (Aldrich): использовали как есть;
- о-толуидин (Aldrich): перегоняли при пониженном давлении и хранили в инертной атмосфере;
- 2-изопропиланилин (Aldrich): перегоняли при пониженном давлении и хранили в инертной атмосфере;
- 2-трет-бутиланилин (Aldrich): перегоняли при пониженном давлении и хранили в инертной атмосфере;
- 2,6-диизопропиланилин (Aldrich): перегоняли при пониженном давлении и хранили в инертной атмосфере;
- этиловый эфир (Aldrich): чистый, $\geq 99\%$, перегоняли над натрием (Na) в инертной атмосфере;
- 2,4,6-три-метиланилин (Aldrich): перегоняли при пониженном давлении и хранили в инертной атмосфере;
- 2-пиридинкарбальдегид (Aldrich): использовали как есть;
- 2-ацетилпиридин (Aldrich): использовали как есть;
- циклогексиламин (Aldrich): использовали как есть;
- этилацетат (Aldrich): использовали как есть;
- гексан (Aldrich): чистый, $\geq 99\%$, перегоняли над натрием (Na) в инертной атмосфере;
- гептан (Aldrich): чистый, $\geq 99\%$, перегоняли над натрием (Na) в инертной атмосфере;
- метанол (Carlo Erba, RPE): использовали как есть;
- безводный метанол (Aldrich): степень чистоты 99,8%, использовали как есть;
- этанол (Carlo Erba, RPE): использовали как есть;
- безводный этанол (Aldrich): степень чистоты 99,8%, использовали как есть;
- пентан (Aldrich): степень чистоты 99,8%, использовали как есть;
- хлороформ (Aldrich): чистый, $\geq 99,9\%$, использовали как есть;
- боргидрид натрия (Aldrich): степень чистоты 99%, использовали как есть;
- безводный сульфат натрия (Na_2SO_4) (Aldrich): чистый, $\geq 99\%$, использовали как есть;
- сульфат магния (MgSO_4) (Aldrich): чистый, $\geq 99\%$, использовали как есть;
- толуол (Aldrich): чистый, $\geq 99,5\%$, перегоняли над натрием (Na) в инертной атмосфере;
- 1,3-бутадиен (Air Liquide): чистый, $\geq 99,5\%$, выпаривали из контейнера перед каждым получением, сушили путем пропускания через колонку, набитую молекулярными ситами, и конденсировали внутри реактора, предварительно охлажденного до -20°C ;
- изопрен (Aldrich): чистый, $\geq 99\%$, кипятили с обратным холодильником над гидридом кальция в течение 2 часов, затем перегоняли через систему ловушек и хранили в атмосфере азота при 4°C ;
- муравьиная кислота (HCOOH) (Aldrich): степень чистоты $\geq 95\%$, использовали как есть;
- p-толуолсульфоновой кислоты моногидрат ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich): степень чистоты 98%, использовали как есть;
- плавиковая кислота (HF) (40% водный раствор) (Aldrich): использовали как есть;
- серная кислота (H_2SO_4) (96% водный раствор) (Aldrich): использовали как есть или разбавляли дистиллированной водой (1/5);
- азотная кислота (HNO_3) (70% водный раствор) (Aldrich): использовали как есть;
- карбонат натрия (Na_2CO_3) (Aldrich): использовали как есть;
- нитрат серебра (AgNO_3) (Aldrich): использовали как есть;
- дейтерированный тетрачлорэтилен ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): использовали как есть;
- гексаметилдисилоксан (HMDSO) (Acros): использовали как есть;
- дейтерированный хлороформ (CDCl_3) (Acros): использовали как есть; дейтерированный дихлорметан (CD_2Cl_2) (Acros): использовали как есть; тетраметилсилан (TMS) (Acros): использовали как есть. Использовали методики анализа и характеристики, приведенные ниже.

Элементный анализ.

а) Определение Fe.

Для определения массового содержания железа (Fe) в пиридинных комплексах железа, используемых для целей настоящего изобретения, точно взвешенную навеску примерно 30-50 мг образца, работая в сухом боксе под током азота, помещали в платиновый тигль объемом приблизительно 30 мл вместе со смесью из 1 мл 40%-ной плавиковой кислоты (HF), 0,25 мл 96%-ной серной кислоты (H_2SO_4) и 1 мл 70%-ной азотной кислоты (HNO_3). Затем тигль нагревали на горячем нагревательном столике, повышая температуру до появления белых сернистых паров (около 200°C). Полученную таким образом смесь охлаждали

дали до комнатной температуры (20-25°C), добавляли 1 мл 70%-ной азотной кислоты (HNO₃) и снова оставляли до появления паров. После повторения указанной последовательности еще дважды получили прозрачный, практически бесцветный раствор. Затем на холоду добавляли 1 мл 70%-ной азотной кислоты (HNO₃) и потом около 15 мл воды, затем нагревали до 80°C в течение около 30 мин. Полученный таким образом образец разбавляли водой чистоты MilliQ до массы 50 г, определяли точную массу и получали раствор, который подвергали аналитическому определению с помощью инструментального метода с использованием ИСП-ОЭС спектрометра (ионизационно связанная плазма с оптической эмиссией) Thermo Optek IRIS Advantage Duo путем сравнения с растворами известной концентрации. Для этой цели, для каждого аналита получали калибровочную кривую в диапазоне концентраций 0 ppm (млн долей) - 10 ppm (млн долей) путем измерения растворов с известным титром, полученных путем разбавления сертифицированных растворов по массе.

Потом перед проведением спектрофотометрических измерений раствор образца, полученный, как описано выше, снова разбавляли по массе для получения концентраций, близких к концентрациям стандартных образцов. Все образцы получали в двойном количестве. Результаты считали допустимыми, если относительные результаты отдельных испытаний отличались не более чем на 2% от их среднего значения.

б) Определение хлора.

Для осуществления указанной цели, образцы пиридинных комплексов железа, используемых для целей настоящего изобретения, около 30-50 мг, были точно взвешены в стеклянные лабораторные стаканы объемом 100 мл в сухом боксе под током азота. Добавляли 2 г карбоната натрия (Na₂CO₃) и, вне сухого бокса, 50 мл воды MilliQ. Доводили до кипения на горячем нагревательном столике при перемешивании магнитной мешалкой в течение примерно 30 мин. Оставляли охлаждаться, затем добавляли разбавленную 1/5 серную кислоту (H₂SO₄) до кислой среды и затем титровали 0,1 н-ным раствором нитрата серебра (AgNO₃) с помощью потенциометрического титратора.

с) Определение углерода, водорода и азота.

Определение содержания углерода, водорода и азота в пиридинных комплексах железа, используемых для целей настоящего изобретения, а также в лигандах, используемых для целей настоящего изобретения, проводили с помощью автоматического анализатора Carlo Erba Mod. 1106.

Спектры ЯМР ¹³C и ¹H

Спектры ЯМР ¹³C и ¹H записывали на спектрометре ядерного магнитного резонанса Bruker Avance 400, используя дейтерированные тетрафторэтилен (C₂D₂Cl₄) при 103°C и гексаметилдисилоксан (ГМДС) (Aldrich) в качестве внутреннего стандарта или используя дейтерированный хлороформ (CDCl₃) при 25°C и тетраметилсилан (ТМС) (Aldrich) в качестве внутреннего стандарта. Для этой цели полимерные растворы использовали с концентрацией, равной 10 мас.% относительно общей массы полимерного раствора.

Микроструктуру полимеров (то есть содержание 1,4-цис (%), 1,4-транс (%) и 1,2 (%) звеньев в полибутадиене и содержание 1,4-цис (%), 1,4-транс (%) и 3,4 (%) звеньев в полиизопрене) определяли путем анализа вышеуказанных спектров на основании литературных данных Mochel, V. D., в "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, Issue 4, pag. 1009-1018, для полибутадиена и Sato H. et al., в "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1979), Vol. 17, Issue 11, pag. 3551-3558, для полиизопрена.

ИК спектры с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) ИК спектры с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) записывали на спектрометре Bruker IFS 48, снабженном горизонтальным ATR коннектором Thermo Spectra-Tech. Секция, в которой размещают анализируемые образцы, представляет собой Fresnel ATR accessory (Shelton, CT, USA), в которой используют кристаллы селенида циркония (ZrSe) с углом падения 45° в горизонтальном направлении.

ИК спектры с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) пиридинных комплексов железа, используемых для целей настоящего изобретения, получали путем введения образцов анализируемых пиридинных комплексов железа (III) в указанную секцию.

ИК спектры

ИК спектры (ИК спектры с Фурье преобразованием) записывали на спектрометрах Thermo Nicolet Nexus 670 и Bruker IFS 48.

ИК спектры (ИК спектры с Фурье преобразованием) лигандов, используемых для целей настоящего изобретения, получали путем распыления анализируемого лиганда в безводный бромид калия (KBr) (KBr диски) или в раствор нуйола.

ИК спектры (ИК спектры с Фурье преобразованием) полимеров получали для полимерных пленок, нанесенных на таблетки бромида калия (KBr), причем указанные пленки получали путем нанесения раствора анализируемого полимера в горячем 1,2-дихлорбензоле. Концентрация анализируемых полимерных растворов была равна 10% масс. относительно общей массы полимерного раствора.

Определение молекулярной массы.

Определение молекулярной массы (MW) полученных полимеров осуществляли методом гелепроникающей хроматографии ГПХ при использовании системы Waters® Alliance® GPC/V 2000 произ-

водства Waters Corporation, в которой применяют две линии детектирования: показатель преломления (RI) и вискозиметр, работающий в следующих рабочих условиях:

две PLgel Mixed -B колонки;

растворитель/элюент: одихлорбензол (Aldrich);

скорость потока: 0,8 мл/мин;

температура: 145°C;

способ вычисления молекулярной массы: универсальный способ калибровки. В результате получали среднемассовую молекулярную массу (M_w) и коэффициент полидисперсности (PDI), соответствующий соотношению M_w/M_n (M_n = среднечисловая молекулярная масса).

Масс-спектры.

Масс-спектры лигандов, используемых для целей настоящего изобретения, проводили с помощью одного квадрупольного масс-спектрометра Trace DSQ (Thermo ISQ) в режиме ионизации электронами (EI) в следующих рабочих условиях:

сканирование: в диапазоне от 35 а.е.м. до 600 а.е.м. (а.е.м. = атомная единица массы);

температура источника: 250°C;

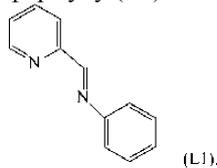
температура линии перехода: 300°C;

капиллярная колонка: MDN-5S (Supelco) (длина = 30 м; диаметр = 0,25 мм; толщина неподвижной фазы = 0,25 мкм);

газ-носитель: гелий (He) при постоянной скорости потока, равной 1 мл/мин.

Рентгенодифракционный анализ (XRD). Рентгенодифрактограмма. Для этой цели образцы полученных порошкообразных полимеров (около 100 мг), анализировали методом рентгенодифракционного анализа (XRD) с помощью дифрактометра Bruker P4, снабженного детектором HiStar 2D при использовании Cu KR монохроматического излучения (λ) (1,54179 Å) графита при расстоянии между образцом и детектором 10 см.

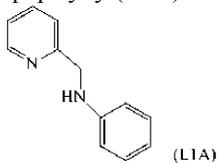
Пример 1. Синтез лиганда, имеющего формулу (L1)



В колбу на 500 мл в раствор анилина (26,1 г, 280 ммоль) в метаноле (250 мл) добавляли 2-пиридинкарбальдегид (30 г, 280 ммоль) и несколько капель муравьиной кислоты: полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч. После этого растворитель удаляли путем упаривания под вакуумом и полученный остаток очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гептан/этил ацетат в соотношении 99/1 (об./об.)), получая 38 г светло-желтого твердого вещества (выход = 74,5%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L1).

Молекулярная масса (MW): 182,22. Элементный анализ ([найдено (вычислено для $C_{12}H_{10}N_2$): C: 80,00% (79,10%); H: 5,83% (5,53%); N: 15,17% (15,37%). 1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ ppm) 8,70 (m, 1H, H_{Py}), 8,41 (m, 1H, H_{Py}), 8,80 (tds, 1H CH=N), 8,19 (d, 1H, H_{Py}), 7,77 (dt, 1H, H_{Py}), 7,23-7,42 (m, 1H, H_{Py}; m, 5H, Ar).

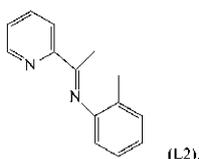
Пример 2. Синтез лиганда, имеющего формулу (L1A)



13 г (71,3 ммоль) лиганда, имеющего формулу (L1), полученного, как описано в примере 1, и 700 мл безводного метанола загружали в 2-х литровый реактор, снабженный магнитной мешалкой: все вместе охлаждали до 0°C с помощью водяной бани и льда и после этого добавляли небольшими порциями при перемешивании боргидрид натрия (40 г, 1057 ммоль). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре всю ночь. После этого растворитель удаляли путем перегонки при пониженном давлении и полученный остаток очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гептан/этилацетат в соотношении 9/1 (об./об.)), получая 9,12 г белого кристаллического твердого вещества (выход = 69,5%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L1A).

ГХ-МС: M^+ = m/z 184; $[M-C_6H_6]^+$ = m/z 106; $[M-C_7H_9N]^+$ = m/z 77. 1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ ppm): 8,60 (dd, 1H, H_{Py}), 7,64 (m, 1H, H_{Py}), 7,35 (d, 1H, H_{Py}), 7,22-7,17 (m, 1H, H_{Py}-2H, ArH), 6,75-6,69 (tm, 3H, ArH), 4,8 (s, 1H, NH), 4,48 (s, 2H, H_{Py}-CH₂N).

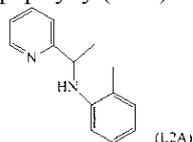
Пример 3. Синтез лиганда, имеющего формулу (L2)



В колбу на 250 мл в раствор о-толуидина (8 г, 75 ммоль) в метаноле (100 мл) добавляли 2-ацетилпиридин (9,1 г, 75 ммоль) и несколько капель муравьиной кислоты: полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч. После этого растворитель удаляли путем упаривания под вакуумом и полученный остаток очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь из гептан/этил ацетат в соотношении 99/1 (об./об.)), получая 6,5 г светло-желтого масла (выход = 40%), соответствующего лиганда, имеющему формулу (L2).

Молекулярная масса (MW): 210,28. Элементный анализ (найдено (вычислено для $C_{14}H_{14}N_2$)): C: 80,00% (79,97%); H: 6,77% (6,71%); N: 13,41% (13,32%). 1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ ppm) 8,70 (m, 1H, H_{Py}), 8,41 (m, 1H H_{Py}), 8,80 (td, 1H, H_{Py}), 7,39 (dt, 1H, H_{Py}), 7,27-7,18 (m, 2H, Ph), 7,02 (m, 1H, Ph), 6,69 (d, 1H, Ph), 2,30 (s, 3H, N=C-CH₃), 2,10 (s, 3H, Ph-CH₃).

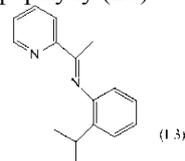
Пример 4. Синтез лиганда, имеющего формулу (L2A)



8 г (38 ммоль) лиганда, имеющего формулу (L2), полученного, как описано в примере 3, и 150 мл безводного метанола загружали в реактор на 250 мл, снабженный магнитной мешалкой: все вместе охлаждали до 0°C с помощью водяной бани и льда и после этого небольшими порциями при перемешивании добавляли боргидрид натрия (21,6 г, 571 ммоль). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре всю ночь. После этого растворитель удаляли путем перегонки при пониженном давлении и полученный остаток очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь из гептан/этил ацетат в соотношении 9/1 (об./об.)), получая соломенно-желтое масло: все вместе помещали в холодильник на всю ночь, получая 2,43 г белого твердого вещества (выход = 30%), соответствующего лиганда, имеющему формулу (L2A).

Молекулярная масса (MW): 212,29. ГХ-МС: M^+ = m/z 212; $[M-CH_3]^+$ = m/z 197; $[M-C_5H_4N]^+$ = m/z 134; $[M-C_7H_8N]^+$ = m/z 106.

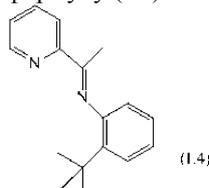
Пример 5. Синтез лиганда, имеющего формулу (L3)



В колбу на 500 мл в раствор 2-изопропиланилина (4,20 г; 31,1 ммоль) в толуоле (20 мл) добавляли 2-ацетилпиридин (3,78 г; 31,1 ммоль) и моногидрат р-толуолсульфоновой кислоты (0,15 г; 0,81 ммоль): полученную смесь нагревали при кипении с обратным холодильником в течение 2 ч. После этого растворитель удаляли путем упаривания под вакуумом и полученный остаток очищали путем перегонки под вакуумом, получая 5,89 г оранжевого масла (выход = 79%), соответствующего лиганда, имеющему формулу (L3).

ИК спектры с Фурье преобразованием (нуйол) (cm^{-1}): 1637 ($\nu_{C=N}$). Молекулярная масса (MW): 238. Элементный анализ (найдено (вычислено для $C_{16}H_{18}N_2$)): C: 80,17% (80,63%); H: 7,804% (7,61%); N: 11,91% (11,75%). ИК спектры с Фурье преобразованием (твердотельный, UATR) (cm^{-1}): 1637 ($\nu_{C=N}$). 1H ЯМР (400 МГц, 20°C, $CDCl_3$): = 8,71 (d, 1H), 8,37 (d, 1H), 7,81 (t, 1H), 7,38 (m, 2H), 7,22 (t, 1H), 7,15 (t, 1H), 6,67 (d, 1H), 3,05 (sept, 1H), 2,39 (s, 3H), 1,23 (d, 6H).

Пример 6. Синтез лиганда, имеющего формулу (L4)

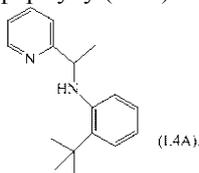


В колбу на 500 мл в раствор 2-трет-бутиланилина (15,89 г, 106,5 ммоль) в метаноле (300 мл) добавляли 2-ацетилпиридин (12,9 г, 106,5 ммоль) и несколько капель муравьиной кислоты: полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч. После этого растворитель удаляли путем упаривания под вакуумом и полученный остаток кристаллизовали с помощью метанола получая 20 г желтого кристаллического порошка (выход = 75%), соответствующего лиганда, имеющему

формулу (L4).

Молекулярная масса (MW): 252,36. Элементный анализ (найдено (вычислено для $C_{17}H_{20}N_2$)): C: 81,17% (80,91%); H: 8,14% (7,99%); N: 10,91% (11,10%). ИК спектры с Фурье преобразованием (нуьол) (cm^{-1}): 1641 ($\nu_{C=N}$). 1H ЯМР (400 MHz, 20°C, $CDCl_3$): δ = 8,71 (d, 1H), 8,35 (d, 1H), 7,84 (t, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,40 (t, 1H), 7,21 (t, 1H), 7,10 (t, 1H), 6,56 (d, 1H), 2,38 (s, 3H), 1,38 (s, 9H).

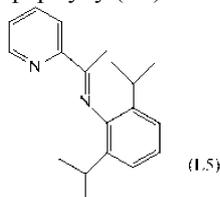
Пример 7. Синтез лиганда, имеющего формулу (L4A)



28 г (38 ммоль) лиганда, имеющего формулу (L4), полученного, как описано в примере 6, и 800 мл безводного метанола загружали в реактор на 2 л, снабженный магнитной мешалкой: все вместе охлаждали до 0°C с помощью водяной бани и льда и после этого добавляли небольшими порциями при перемешивании боргидрид натрия (38 г, 1004 ммоль). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре всю ночь и затем останавливали реакцию с помощью солевого раствора и экстрагировали этилацетатом (3×100 мл). После этого растворитель удаляли путем перегонки при пониженном давлении и полученный остаток очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь из гептан/этил ацетат в соотношении 9/1 (об./об.)), и обрабатывали холодным диэтиловым эфиром, получая 11 г кристаллического белого твердого вещества (выход = 39%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L4A).

Молекулярная масса (MW): 254. Элементный анализ (найдено (вычислено для $C_{17}H_{22}N_2$)): C: 80,00% (80,27%); H: 9,12% (8,72%); N: 11,31% (11,01%). ГХ-МС: M^+ = m/z 254; $[M-CH_3]^+$ = m/z 239; $[M-C_4H_9]^+$ = m/z 197; $[m-C_7H_{10}N_2]^+$ = m/z 132; $[M-C_{10}H_{14}N]^+$ = m/z 106; $[M-C_{12}H_{18}N]^+$ = m/z 78. 1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ ppm): 8,64 (d, 1H, НРy), 7,7 (td, 1H, PyH), 7,36 (d, 1H, НРy), 7,25 (d, 1H, ArH), 7,18 (td, 1H, PyH), 6,98 (td, 1H, PyH), 6,98 (td, 1H, PyH), 6,48 (d, 1H, PyH), 5,0 (broad s, 1H, NH), 4,7 (q, 1H, NCH(CH₃)), 1,57 (d, 3H, -NCH(CH₃)), 1,5 (s, 9H, -C(CH₃)₃).

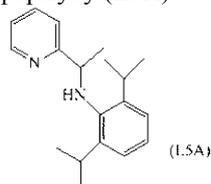
Пример 8. Синтез лиганда, имеющего формулу (L5)



В колбу на 250 мл в раствор 2,6-ди-изопропиланилина (13,3 г, 75 ммоль) в метаноле (100 мл) добавляли 2-ацетилпиридин (9,1 г, 75 ммоль) и несколько капель муравьиной кислоты: полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч. После этого полученный осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом, получая 14 г желтого кристаллического порошка (выход = 67%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L5).

Молекулярная масса (MW): 280,41. Элементный анализ [найдено (вычислено для $C_{19}H_{24}N_2$): C: 81,37% (81,38%); H: 8,64% (8,63%); N: 10,01% (9,99%). 1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ ppm) 8,69 (d, 1H, PyH), 8,38 (d, 1H, PyH), 7,82 (t, 1H, PyH), 7,39 (m, 1H, PyH), 7,11-7,20 (m, 3H, ArH), 2,75 (m, 2H, CHMe₂), 2,21 (s, 3H, N=CH-Me), 1,15 (d, 12H, CH(CH₃)₂). ИК спектры с Фурье преобразованием (нуьол) (cm^{-1}): 1649 ($\nu_{C=N}$).

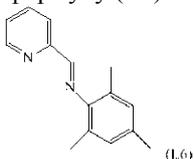
Пример 9. Синтез лиганда, имеющего формулу (L5A)



24 г (85,6 ммоль) лиганда, имеющего формулу (L5), полученного, как описано в примере 8, и 900 мл безводного метанола загружали в реактор на 2 л, снабженный магнитной мешалкой: все вместе охлаждали до 0°C с помощью водяной бани и льда и после этого добавляли небольшими порциями при перемешивании боргидрид натрия (48,6 г, 1285 ммоль): полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре всю ночь, и затем останавливали реакцию с помощью солевого раствора и экстрагировали этилацетатом (3×100 мл). После этого растворитель удаляли путем перегонки при пониженном давлении и полученный остаток очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь из гептан/этил ацетат в соотношении 9/1 (об./об.)) и обрабатывали холодным диэтиловым эфиром, получая 11 г кристаллического белого твердого вещества (выход = 46%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L5A).

Молекулярная масса (MW): 282,43. Элементный анализ (найдено (вычислено для $C_{19}H_{26}N_2$)): C: 81,03% (80,80%); H: 9,42% (9,28%); N: 10,01% (9,92%). ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 282; $[M-C_3H_7]^+ = m/z$ 239; $[M-C_7H_8N]^+ = m/z$ 176; $[M-C_{12}H_{18}N]^+ = m/z$ 106. 1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ ppm): 8,64 (d, 1H, НРy), 7,53 (dt, 1H, НРy), 7,2 (d, 1H, НРy), 7,00-7,12 (m, 1H, НРy; m, 3H, ArH), 4,0-4,2 (m, 1H, NCH(CH₃)); m, 1H, NH), 3,30 (sept, 2H, -CH(CH₃)₂), 1,55 (d, 3H, -NCH(CH₃)), 1,10 (s, 12H, -CH(CH₃)₂).

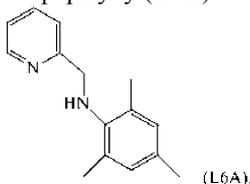
Пример 10. Синтез лиганда, имеющего формулу (L6)



В колбу на 250 мл в раствор 2,4,6-три-метиланилина (25 г, 187 ммоль) в метаноле (60 мл) добавляли 2-пиридинкарбальдегид (20 г, 187 ммоль) и несколько капель муравьиной кислоты: полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч. После этого полученный осадок отфильтровывали и растворитель удаляли путем перегонки при пониженном давлении. Полученный желтый маслянистый продукт очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь из гептан/этил ацетат в соотношении 99/1 (об./об.)), и обрабатывали холодным диэтиловым эфиром, получая 30 г соломенно-желтого кристаллического продукта (выход = 72%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L6).

Молекулярная масса (MW): 224,31. Элементный анализ [найдено (вычислено для $C_{15}H_{16}N_2$): C: 80,35% (80,32%); H: 7,64% (7,19%); N: 12,51% (12,49%)]. ПК спектры с Фурье преобразованием (нуйол) (cm^{-1}): 1640 ($\nu_{C=N}$). 1H -ЯМР ($CDCl_3$, δ ppm) 8,72 (m, 1H), 8,32 (s, 1H), 8,29 (dt, 1H), 7,84 (m, 1H), 7,41 (m, 1H), 6,91 (s, 2H), 2,31 (s, 3H), 2,18 (s, 6H). ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 224; $[M-H]^+ = m/z$ 223; $[M-CH_3]^+ = m/z$ 209; $[M-C_5H_4N]^+ = m/z$ 146.

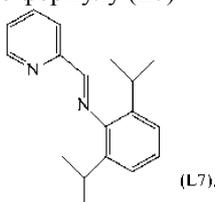
Пример 11. Синтез лиганда, имеющего формулу (L6A)



13 г (58 ммоль) лиганда, имеющего формулу (L6), полученного, как описано в примере 10, 80 мл безводного метанола и 80 мл хлороформа загружали в реактор на 250 мл, снабженный магнитной мешалкой: все вместе охлаждали до 0°C с помощью водяной бани и льда и после этого небольшими порциями при перемешивании добавляли боргидрид натрия (2,2 г, 58 ммоль). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч. После этого растворитель удаляли путем перегонки при пониженном давлении и полученный остаток экстрагировали этилацетатом (80 мл) и водой (80 мл). Объединенные органические промывали до нейтральности водой, обезвоживали над безводным сульфатом натрия и отфильтровывали. После этого растворитель удаляли путем упаривания под вакуумом, получая соломенно-желтое масло, в которое добавляли 30 мл гептана: все вместе помещали в холодильник на всю ночь, получая 5,2 г белого кристаллического твердого вещества (выход = 40%) соответствующего лиганду, имеющему формулу (L6A).

Молекулярная масса (MW): 226. 1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ ppm) 8,6 (d, 1H, PyH), 7,61-7,56 (m, 1H, PyH), 7,21 (m, 1H, PyH), 7,19 (m, 1H, PyH), 6,8 (s, 2H, (CH₃)₃C₆H₂), 4,2 (s, 2H, PyCH₂), 4,11 (s, 1H, NH), 2,31 (s, 6H), 2,2 (s, 3H). ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 226; $[M-CH_3]^+ = m/z$ 211; $[M-C_5H_4N]^+ = m/z$ 148, $[M-C_5H_4NCH_2]^+ = m/z$ 134, $[M-C_6H_2(CH_3)N]^+ = m/z$ 93.

Пример 12. Синтез лиганда, имеющего формулу (L7)

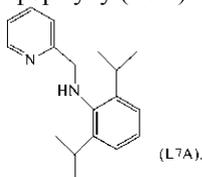


В колбу на 500 мл в раствор 2-изопропиланилина (27,93 г; 157,5 ммоль) в безводном этаноле (250 мл) добавляли 2-пиридинкарбальдегид (16,86 г; 157,5 ммоль): полученную смесь нагревали при кипении с обратным холодильником в течение 3 ч. После этого смесь сушили под вакуумом, получая желтое масло, в которое добавляли 30 мл пентана: все вместе помещали в холодильник на 48 часов, получая образование желтых кристаллов, которые извлекали путем фильтрования и сушки под вакуумом, получая 41,7 г желтого кристаллического порошка (выход 99 %) соответствующего лиганду, имеющему формулу (L7).

Молекулярная масса (MW): 266,38. Элементный анализ (найдено (вычислено для $C_{18}H_{22}N_2$)): C:

81,31% (81,16%); H: 8,21% (8,32%); N: 9,96% (10,52%). ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ ppm): 8,72 (d, 1H, PyH), 8,32 (s, 1H CH=N), 8,27 (d, 1H PyH), 7,86 (t, 1H PyH), 7,39 (m, 1H PyH), 7,11-7,20 (m, 3H ArH), 3,00 (sept, 2H CHMe_2), 1,18 (d, 12H $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). ИК спектры с Фурье преобразованием (нуйол) (cm^{-1}): 1651 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$).

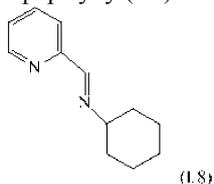
Пример 13. Синтез лиганда, имеющего формулу (L7A)



28 г (105,1 ммоль) лиганда, имеющего формулу (L7), полученного, как описано в примере 12, и 1800 мл безводного метанола загружали в реактор на 2 л, снабженный магнитной мешалкой: все вместе охлаждали до 0°C с помощью водяной бани и льда и после этого добавляли, небольшими порциями, при перемешивании боргидрид натрия (70 г, 1850 ммоль). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре всю ночь и затем останавливали реакцию с помощью солевого раствора и экстрагировали этилацетатом (3×100 мл). После этого растворитель удаляли путем перегонки при пониженном давлении и полученный остаток очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гептан/этилцетат в соотношении 9/1 (об./об.)), и обрабатывали холодным диэтиловым эфиром, получая 16,9 г кристаллического белого твердого вещества (выход = 60%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L7A).

Молекулярная масса (MW): 268,403. Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$): C: 80,49% (80,55%); H: 8,99% (9,01%); N: 10,37% (10,44%)]. ИК спектры с Фурье преобразованием (твердотельный, UATR) (cm^{-1}): 3309, 1588, 1570, 1493, 1463, 1435. ^1H -ЯМР (CDCl_3 , δ ppm): 8,61 (d, 1H, o-PyH), 7,66 (td, 1H, PyH), 7,30 (d, 1H, PyH), 7,21 (m, 1H, PyH), 7,04-7,12 (m, 3H, ArH), 4,20 (s, 2H, CH_2), 4,10 (s, 1H, NH), 3,47 (m, 2H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,42 (d, 12H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ГХ-МС: $\text{M}^+ = m/z$ 268; $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+ = m/z$ 225; $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6\text{N}]^+ = m/z$ 176; m/z 93 $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$.

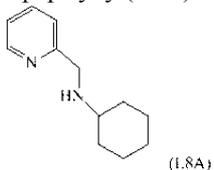
Пример 14. Синтез лиганда, имеющего формулу (L8)



14,07 г (131,3 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида и 50 мл этанола загружали в реактор на 250 мл, снабженный магнитной мешалкой: все вместе охлаждали до 0°C с помощью водяной бани и льда и после этого добавляли, по каплям при перемешивании циклогексиламин (13 г, 131,1 ммоль). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 1 ч и после этого ее обезвоживали над сульфатом магния и отфильтровывали. Затем растворитель удаляли путем упаривания под вакуумом, получая 23,04 г желтого масла (выход = 93%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L8).

Молекулярная масса (MW): 188,27. Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$): C: 76,56% (76,56%); H: 8,31% (8,57%); N: 14,78% (14,88%)]. ИК спектры с Фурье преобразованием (KBr) (cm^{-1}): 1646 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$). ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ ppm): 8,6 (dd, 1H, PyH), 8,48 (s, 1H, PyH), 7,90 (dd, 1H, PyH), 7,64 (ddd, 1H, PyH), 7,30 (m, 1H, $-\text{CHN}$), 3,32 (m, 1H, n-CH), 1,9-1,2 (broad m, 10H, CH_2). ГХ-МС: $\text{M}^+ = m/z$ 188; $[\text{M}-\text{NCH}_3]^+ = 159$; $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3]^+ = 145$.

Пример 15. Синтез лиганда, имеющего формулу (L8A)

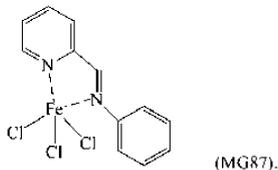


15 г (79 ммоль) лиганда, имеющего формулу (L8), полученного, как описано в примере 14, и 100 мл безводного метанола загружали в реактор на 250 мл, снабженный магнитной мешалкой: все вместе охлаждали до 0°C с помощью водяной бани и льда и после этого добавляли, небольшими порциями, при перемешивании боргидрид натрия (3 г, 79 ммоль). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч, и затем останавливали реакцию с помощью солевого раствора и экстрагировали этилацетатом (3×100 мл). Затем растворитель удаляли путем отгонки при пониженном давлении и полученный остаток очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем (элюент: смесь гептан/этилацетат в соотношении 8/2 (об./об.)), получая 6 г желтого масла (выход = 40%), соответствующего лиганду, имеющему формулу (L8A).

Молекулярная масса (MW): 190,29. Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2$): C:

76,57% (75,74%); H: 9,31% (9,53%); N: 14,68% (14,72%). ИК спектры с Фурье преобразованием (твердотельный, UATR) (cm^{-1}): 3306 (ν_{NH}). ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ ppm): 8,54-8,49 (m, 1H, PyCH), 7,70-7,60 (m, 1H, PyH), 7,35-7,30 (dd, 1H, PyH), 7,18-7,12 (ddd, 1H, PyH), 3,9 (s, 2H, Py- CH_2), 2,5 (m, 1H), 1,9 (s, 2H), 1,75 (m, 3H), 1,6 (m, 1H), 1,3-1,0 (m, 5H). ГХ-МС: $\text{M}^+ = m/z$ 190; $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6\text{N}]^+ = m/z$ 98; $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}]^+ = m/z$ 93; $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}]^+ = m/z$ 92.

Пример 16. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L1})$ [образец MG87]

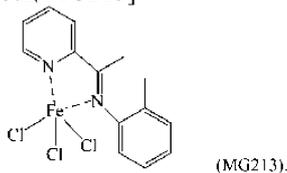


В колбу на 100 мл в раствор лиганда, имеющего формулу (L1) (253 мг; 1,39 ммоль; молярное соотношение L1/Fe = 1), полученного, как описано в примере 1, в толуоле (20 мл) добавляли хлорид железа (III) (FeCl_3) (225 мг; 1,39 ммоль): полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем надосадочную жидкость удаляли путем упаривания при пониженном давлении и полученный остаток промывали гептаном (2×15 мл) и сушили под вакуумом, при комнатной температуре, получая 203 мг коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L1})$, что соответствует конверсии 42% по отношению к загруженному хлориду железа (III) (FeCl_3).

Молекулярная масса (MW): 344,43. Элементный анализ [найдено (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$): C 41,20 (41,84), H 2,35 (2,92), N 7,88 (8,13), Cl 31,25 (30,88), Fe 15,84 (16,21).

На фиг. 1 показан ИК спектр с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L1})$.

Пример 17. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L2})$ [образец MG213]

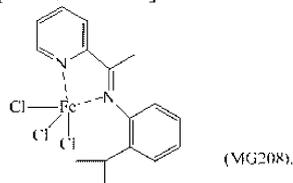


В колбу на 100 мл в раствор лиганда, имеющего формулу (L2) (293 мг; 1,39 ммоль; молярное соотношение L2/Fe = 1), полученного, как описано в примере 3, в толуоле (20 мл) добавляли хлорид железа (III) (FeCl_3) (225 мг; 1,39 ммоль): полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем надосадочную жидкость удаляли путем упаривания при пониженном давлении и полученный остаток промывали гептаном (2×15 мл) и сушили под вакуумом, при комнатной температуре, получая 396 мг коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L2})$, что соответствует конверсии 76% по отношению к загруженному хлориду железа (III).

Молекулярная масса (MW): 372,48. Элементный анализ [найдено (вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$): C 45,00 (45,14), H 3,69 (3,79), N 7,69 (7,52), Cl 28,96 (28,55), Fe 15,09 (14,99).

На фиг. 2 показан ИК спектр с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L2})$.

Пример 18. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L3})$ [образец MG208]

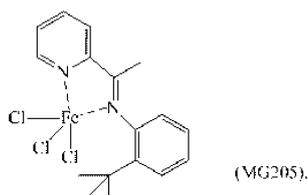


В колбу на 100 мл в раствор лиганда, имеющего формулу (L3) (514 мг; 2,16 ммоль; молярное соотношение L3/Fe = 1), полученного, как описано в примере 5, в толуоле (20 мл) добавляли хлорид железа (III) (FeCl_3) (350 мг; 2,16 ммоль): полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем надосадочную жидкость удаляли путем упаривания при пониженном давлении и полученный остаток промывали гептаном (2×15 мл) и сушили под вакуумом, при комнатной температуре, получая 821 мг красного твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L3})$, что соответствует конверсии 95% по отношению к загруженному хлориду железа (III).

Молекулярная масса (MW): 400,35. Элементный анализ [найдено (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$): C 48,09 (47,97), H 4,71 (4,53), N 6,65 (6,99), Cl 25,96 (26,55), Fe 14,08 (13,94).

На фиг. 3 показан ИК спектр с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L3})$.

Пример 19. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L4})$ [образец MG205]

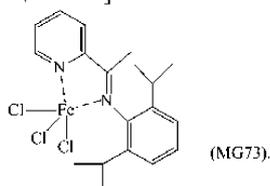


В колбу на 100 мл в раствор лиганда, имеющего формулу (L4) (699 мг; 2,77 ммоль; молярное соотношение L4/Fe =1), полученного, как описано в примере 6, в толуоле (20 мл) добавляли хлорид железа (III) (FeCl_3) (450 мг; 2,77 ммоль): полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 часов. Затем надосадочную жидкость удаляли путем упаривания при пониженном давлении и полученный остаток промывали гептаном (2×15 мл) и сушили под вакуумом, при комнатной температуре, получая 942 мг оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L4})$, что соответствует конверсии 82% по отношению к загруженному хлориду железа (III).

Молекулярная масса (MW): 414,56. Элементный анализ [найдено (вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$): C 49,00 (49,25), H 4,69 (4,86), N 6,67 (6,76), Cl 24,96 (25,65), Fe 13,04 (13,47)].

На фиг. 4 показан ИК спектр с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L4})$.

Пример 20. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L5})$ [образец MG73]

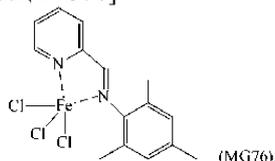


В колбу на 100 мл в раствор лиганда, имеющего формулу (L5) (163 мг; 0,58 ммоль; молярное соотношение L5/Fe =1), полученного, как описано в примере 8, в толуоле (15 мл) добавляли хлорид железа (III) (FeCl_3) (94 мг; 0,58 ммоль): полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем надосадочную жидкость удаляли путем упаривания при пониженном давлении и полученный остаток промывали гептаном (2×15 мл) и сушили под вакуумом, при комнатной температуре, получая 187 мг оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L5})$, что соответствует конверсии 71% по отношению к загруженному хлориду железа (III).

Молекулярная масса (MW): 442,61. Элементный анализ [найдено (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$): C 51,91 (51,56), H 5,36 (5,46), N 6,68 (6,33), Cl 24,26 (24,03), Fe 12,94 (12,62)].

На фиг. 5 показан ИК спектр с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L5})$.

Пример 21. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L6})$ [образец MG76]

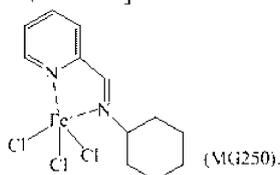


В колбу на 100 мл в раствор лиганда, имеющего формулу (L6) (251 мг; 1,12 ммоль; молярное соотношение L6/Fe =1), полученного, как описано в примере 10, в толуоле (15 мл) добавляли хлорид железа (III) (FeCl_3) (182 мг; 1,12 ммоль): полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем надосадочную жидкость удаляли путем упаривания при пониженном давлении и полученный остаток промывали гептаном (2×15 мл) и сушили под вакуумом, при комнатной температуре, получая 340 мг оранжево-коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L6})$, что соответствует конверсии 79% по отношению к загруженному хлориду железа (III).

Молекулярная масса (MW): 386,50. Элементный анализ [найдено (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$): C 46,20 (46,61), H 4,35 (4,17), N 7,68 (7,25), Cl 28,05 (27,52), Fe 15,24 (14,44)].

На фиг. 6 показан ИК спектр с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L6})$.

Пример 22. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L8})$ [образец MG250]



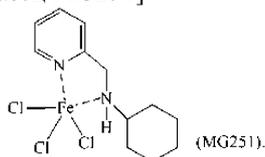
В колбу на 100 мл в раствор лиганда, имеющего формулу (L8) (299 мг; 1,59 ммоль; молярное соотно-

ношение L8/Fe = 1), полученного, как описано в примере 14, в толуоле (20 мл) добавляли хлорид железа (III) (FeCl_3) (258 мг; 1,59 ммоль): полученную смесь выдерживали при перемешивании при 100°C в течение 3 ч. Затем надосадочную жидкость удаляли путем упаривания при пониженном давлении и полученный остаток промывали гептаном (2×15 мл) и сушили под вакуумом, при комнатной температуре, получая 474 мг красно-коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L8})$, что соответствует конверсии 84% по отношению к загруженному хлориду железа (III).

Молекулярная масса (MW): 350,47. Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$): C 41,95 (41,12), H 4,66 (4,60), N 7,26 (7,99), Cl 29,87 (30,35), Fe 15,55 (15,93).

На фиг. 7 показан ИК спектр с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L8})$.

Пример 23. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L8A})$ [образец MG251]



В колбу на 100 мл в раствор лиганда, имеющего формулу (L8A) (249 мг; 1,31 ммоль), полученного, как описано в примере 15, в толуоле (20 мл) добавляли хлорид железа (III) (FeCl_3) (213 мг; 1,31 ммоль; молярное соотношение L8A/Fe = 1). Полученную смесь выдерживали, при перемешивании, при 100°C, в течение 3 ч. Затем надосадочную жидкость удаляли путем упаривания при пониженном давлении и полученный остаток промывали гептаном (2 × 15 мл) и сушили под вакуумом, при комнатной температуре, получая 347 мг светло-коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L8A})$, что соответствует конверсии 75% по отношению к загруженному хлориду железа (III).

Молекулярная масса (MW): 352,49. Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{FeN}_2$): C 40,52 (40,88), H 5,21 (5,15), N 7,87 (7,95), Cl 29,98 (30,17), Fe 15,70 (15,84).

На фиг. 8 показан ИК спектр с Фурье преобразованием (твердотельный - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L8A})$.

Пример 24 (IP176).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 13,7 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L1})$ [образец MG87] (1,7 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,4 мг), полученного, как описано в примере 16. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 5 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 9 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 25 (IP176/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 8 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L1})$ [образец MG87] (1,7 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,4 мг), полученный, как описано в примере 16. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 2 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,2 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 10 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 26 (IP203).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 13,5 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L2})$ [образец MG213] (1,86 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,72 мг), полученный, как описано в примере 17. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 2 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содер-

жащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,3 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 11 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 27 (IP203/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г конденсировали, на холоду (-20°C), в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 8 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L}2)$ [образец MG213] (1,86 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,72 мг), полученный, как описано в примере 17. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 3 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 12 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 28 (IP204).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 13,4 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L}3)$ [образец MG208] (2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4 мг), полученный, как описано в примере 18. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 2 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,765 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 13 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 29 (IP204/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 7,7 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L}3)$ [образец MG208] (2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4 мг), полученный как описано в примере 18. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 30 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,2 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 14 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 30 (ZG192).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 13,3 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L}4)$ [образец MG205] (2,1 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,2 мг), полученный, как описано в примере 19. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 2 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 15 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 31 (ZG192/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 7,6 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2}

моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L4})$ [образец MG205] (2,1 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,2 мг), полученный, как описано в примере 19. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 5 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 16 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 32 (IP105).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 7,5 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C . Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L5})$ [образец MG73] (2,21 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,42 мг), полученный, как описано в примере 20. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 16 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 17 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

На фиг. 18 показана кривая ГПХ (гельпроникающей хроматографии) полученного полибутадиена.

На фиг. 19 показаны спектры ^1H -ЯМР (вверху) и ^{13}C -ЯМР (внизу) полученного полибутадиена.

Пример 33 (QP105/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 13,2 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C . Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L5})$ [образец MG73] (2,21 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,42 мг), полученный, как описано в примере 20. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 16 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 20 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

На фиг. 21 показаны спектры ^1H -ЯМР (вверху) и ^{13}C -ЯМР (внизу) полученного полибутадиена.

Пример 34 (IP109).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 7,8 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C . Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L6})$ [образец MG76] (1,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,8 мг), полученный, как описано в примере 21. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 5 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 22 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Фиг. 23 показана кривая ГПХ (гельпроникающей хроматографии) полученного полибутадиена.

Пример 35 (IP109/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 13,5 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C . Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L6})$ [образец MG76] (1,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,8 мг), полученный, как описано в примере 21. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 60 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл

раствора метанола, содержащего 4 % антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,05 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 24 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 36 (G1531).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 7,95 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L8})$ [образец MG250] (1,75 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,5 мг), полученный, как описано в примере 22. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 10 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 25 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 37 (G1531/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 13,6 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L8})$ [образец MG250] (1,75 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,5 мг), полученный, как описано в примере 22. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 30 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 26 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 38 (IP115).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 7,94 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L8A})$ [образец MG251] (1,76 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,52 мг), полученный, как описано в примере 23. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 120 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4 % антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,115 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 27 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 39 (IP115/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоду (-20°C) в тестовой пробирке на 25 мл. После этого добавляли 13,6 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L8A})$ [образец MG251] (1,76 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,52 мг), полученный, как описано в примере 23. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 120 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,190 г полибутадиена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 28 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 40 (IP155).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 13,65 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L1})$ [образец MG87] (1,72 мл раствора в толуоле с концентрацией 2

мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,44 мг), полученный, как описано в примере 16. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 2 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,25 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 29 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

Пример 41 (IP205).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 13,5 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L}2)$ [образец MG213] (1,87 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,74 мг), полученный, как описано в примере 17. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 4 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 30 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

Фиг. 31 показаны спектры ^1H -ЯМР (вверху) и ^{13}C -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена.

Пример 42 (IP205/1).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 13,5 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L}2)$ [образец MG213] (1,87 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,74 мг), полученный, как описано в примере 17. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 4 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 32 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 33 показаны спектры ^1H -ЯМР (вверху) и ^{13}C -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена.

Пример 43 (IP206).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 13,4 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L}3)$ [образец MG208] (2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4 мг), полученный, как описано в примере 18. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 4 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 34 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 35 показаны спектры ^1H -ЯМР (вверху) и ^{13}C -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена.

Пример 44 (IP206/1).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 7,7 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L}3)$ [образец MG208] (2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4 мг), полученный, как описано в примере 18. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 9 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 36 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 37 показаны спектры ^1H -ЯМР (вверху) и ^{13}C -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена.

Пример 45 (ZG193).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого

добавляли 13,3 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс FeCl₃(L4) [образец MG205] (2,1 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,2 мг), полученный, как описано в примере 19. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 65 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 38 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

Пример 46. (ZG193/1) 2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 7,6 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс FeCl₃(L4) [образец MG205] (2,1 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,2 мг), полученный, как описано в примере 19. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 60 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 39 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 40 показаны спектры ¹H-ЯМР (вверху) и ¹³C-ЯМР (внизу) полученного полиизопрена.

Пример 47 (IP108).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 7,5 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс FeCl₃(L5) [образец MG73] (2,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,4 мг), полученный, как описано в примере 20. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 120 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 41 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 42 показана рентгенодифрактограмма полученного полиизопрена.

Пример 48 (IP108/1).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 10,65 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (3,15 мл; 5×10^{-3} моль, что равно примерно 0,29 г), а после этого комплекс FeCl₃(L5) [образец MG73] (2,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,4 мг) получен как описано в примере 20. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 120 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 43 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 44 показана кривая ГПХ (гельпроникающей хроматографии) полученного полиизопрена.

На фиг. 45 показаны спектры ¹H-ЯМР (вверху) и ¹³C-ЯМР (внизу) полученного полиизопрена.

На фиг. 46 показана рентгенодифрактограмма полученного полиизопрена.

Пример 49 (IP112).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 13,2 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс FeCl₃(L5) [образец MG73] (2,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,4 мг) получен как описано в примере 20. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 120 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,23 г полиизопрена со смешанной структурой:

более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 47 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 48 показана кривая ГПХ (гельпроникающей хроматографии) полученного полиизопрена.

На фиг. 49 показаны спектры ^1H -ЯМР (вверху) и ^{13}C -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена.

На фиг. 50 показана рентгенодифрактограмма полученного полиизопрена.

Пример 50 (IP160).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 13,2 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 0°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L5})$ [образец MG73] (2,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,4 мг), полученный, как описано в примере 20. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при 0°C, в течение 240 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,887 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 51 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 52 показаны спектры ^1H -ЯМР (вверху) и ^{13}C -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена.

Фиг. 53 показана рентгенодифрактограмма полученного полиизопрена.

Пример 51 (IP159).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 13,2 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до -30°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L5})$ [образец MG73] (2,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 4,4 мг), полученный, как описано в примере 20. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при -30°C, в течение 300 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,405 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 54 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 55 показана рентгенодифрактограмма полученного полиизопрена.

Пример 52 (IP110).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 7,8 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L6})$ [образец MG76] (1,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,8 мг), полученный, как описано в примере 21. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 60 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 56 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 57 показана кривая ГПХ (гельпроникающей хроматографии) полученного полиизопрена.

На фиг. 58 показана рентгенодифрактограмма полученного полиизопрена.

На фиг. 59 показаны спектры ^1H -ЯМР (вверху) и ^{13}C -ЯМР (внизу) полученного полиизопрена.

Пример 53 (IP111).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, помещали в тестовую пробирку на 25 мл. После этого добавляли 13,5 мл толуола и температуру раствора, полученного таким образом, доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе в толуоле (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что равно примерно 0,058 г), а после этого комплекс $\text{FeCl}_3(\text{L6})$ [образец MG76] (1,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} , что равно примерно 3,8 мг), полученный, как описано в примере 21. Все вместе выдерживали, при перемешивании магнитной мешалкой, при комнатной температуре, в течение 60 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,36 г полиизопрена со смешанной структурой: более подробно особенности способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 60 показан ИК спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена.

На фиг. 61 показана кривая ГПХ (гельпроникающей хроматографии) полученного полиизопрена.

На фиг. 62 показана рентгенодифрактограмма полученного полиизопрена.

Таблица 1. Полимеризация 1,3-бутадиена с каталитическими системами, содержащими пиридинные комплексы железа (III)

ПРИМЕР	Al/Fe (молярное соотношение)	Время (мин)	Степень конверсии (%)	1,4-цис (%)	1,4- транс (%)	1,2 (%)	M _w (гхмоль ⁻¹)	M _w /M _n
24	100	5	100	17,1	17,6	65,3	457000	2,1
25	1000	2	85,7	14,7	17,2	68,1	371400	2,1
26	100	2	92,9	22,6	7,3	70,1	413700	2,3
27	1000	3	100	24,0	6,9	69,3	285700	2,0
28	100	2	54,6	25,8	3,6	70,6	768300	2,3
29	1000	30	85,7	18,6	11,9	69,5	147700	1,9
30	100	2	100	10,8	31,0	58,2	399700	2,1
31	1000	5	100	13,2	30,9	55,9	222400	1,9
32	1000	16	100	13,7	43,4	42,9	166300	2,1
33	100	16	100	11,7	41,2	47,1	138100	1,8
34	1000	5	100	40,9	2,0	57,1	232300	2,2
35	100	60	75,0	38,7	1,7	59,6	129300	1,9
36	1000	10	100	29,2	16,5	54,4	379000	1,7
37	100	30	100	31,1	12,3	56,6	427500	1,8
38	1000	120	8,2	20,3	34,1	45,6	20200	2,6
39	100	120	14,0	19,5	30,8	49,7	25360	1,1

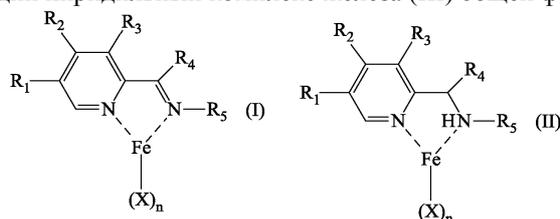
Таблица 2. Полимеризация изопрена с каталитическими системами, содержащими пиридинные комплексы железа

ПРИМЕР	Al/Fe (молярное соотношение)	Время (мин)	Степень конверсии (%)	1,4-цис (%)	1,4- транс (%)	3,4 (%)	M _w (гхмоль ⁻¹)	M _w /M _n
40	100	2	91,9	34,1	0	65,9	297300	1,8
41	100	4	100	54,1	5,0	40,9	369900	1,9
42	1000	1,5	100	53,0	5,5	41,5	260800	1,8
43	100	4	100		4,6	42,3	355600	2,0
44	1000	9	100	49,8	9,5	40,7	244700	2,0
45	100	65	100	67,8	8,7	23,5	106800	1,7
46	1000	60	100	69,2	10,0	20,8	70000	1,6
47	1000	120	100	18,7	59,6	1,7	29900	1,9
48	500	120	100	17,7	60,0	22,3	34300	1,7
49	100	120	90,4	23,7	66,4	9,9	59500	1,7
50	100	240	65,2	63,7	17,5	18,8	42300	1,6
51	100	300	29,8	66,3	14,5	19,2	57200	1,5
52	1000	60	100	62,0	19,0	19,0	107900	2,3
53	100	60	100	61,4	18,7	19,9	101000	1,8

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения (со)полимеров сопряженных диенов, включающий полимеризацию по меньшей мере одного сопряженного диена в присутствии каталитической системы, содержащей:

(а) по меньшей мере один пиридинный комплекс железа (III) общей формулы (I) или (II):



где R₁, R₂ и R₃ представляют собой атом водорода, а R₄ представляет собой атом водорода или метильную группу;

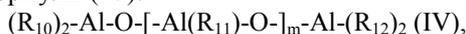
R₅ представляет собой фенильную группу, 2-метилфенильную группу, 2-этилфенильную группу, 2-трет-бутилфенильную группу, 2-изопропилфенильную группу, 2,6-диэтилфенильную группу, 2,6-диизопропилфенильную группу или 2,4,6-триметилфенильную группу, или представляет собой циклогексильную группу;

X, взаимно одинаковые, представляют собой атом хлора;

n составляет 3;

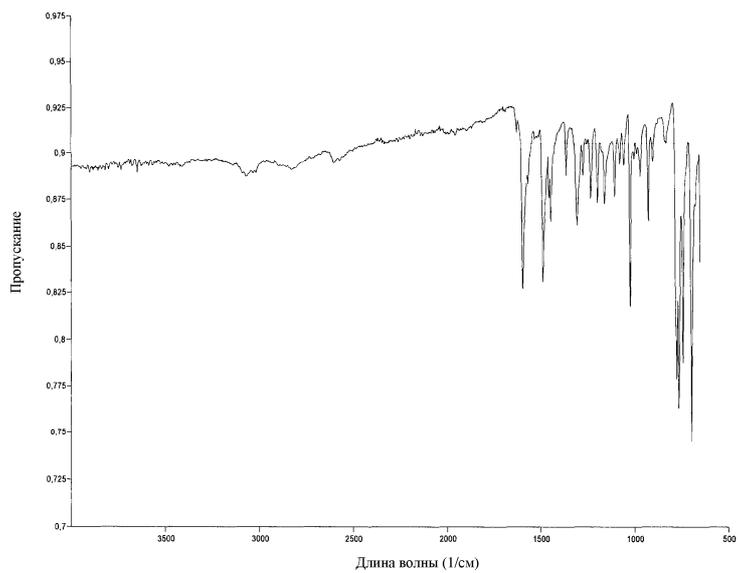
(b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из

(b₂) алюмоксанов общей формулы (IV):

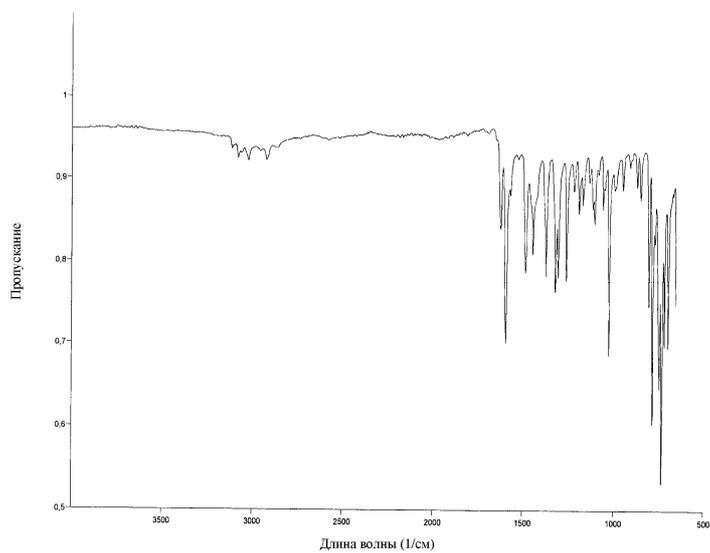


где R₁₀, R₁₁ и R₁₂, одинаковые или разные, представляют собой атом водорода, или атом галогена, такого как хлор, бром, йод, фтор, или выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-алкильных групп,

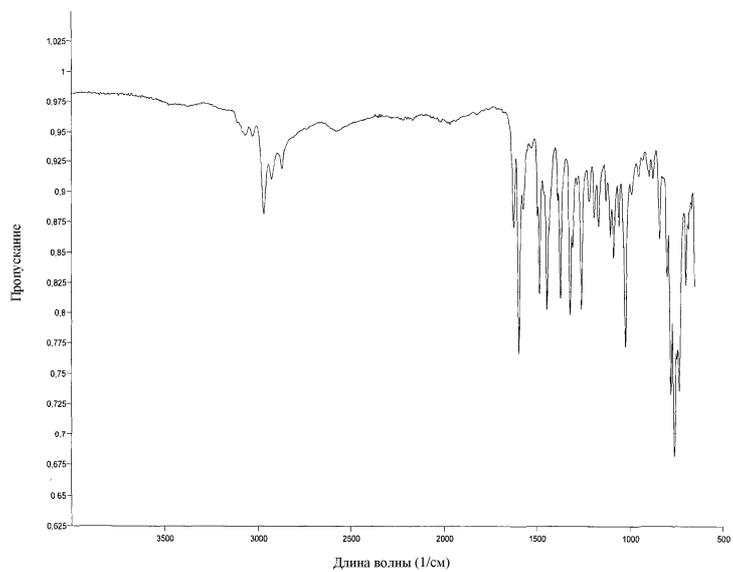
037148



Фиг. 1

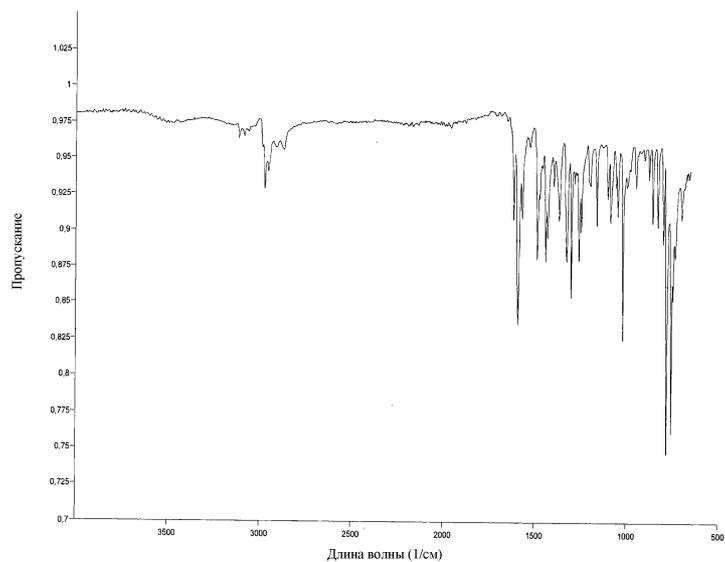


Фиг. 2

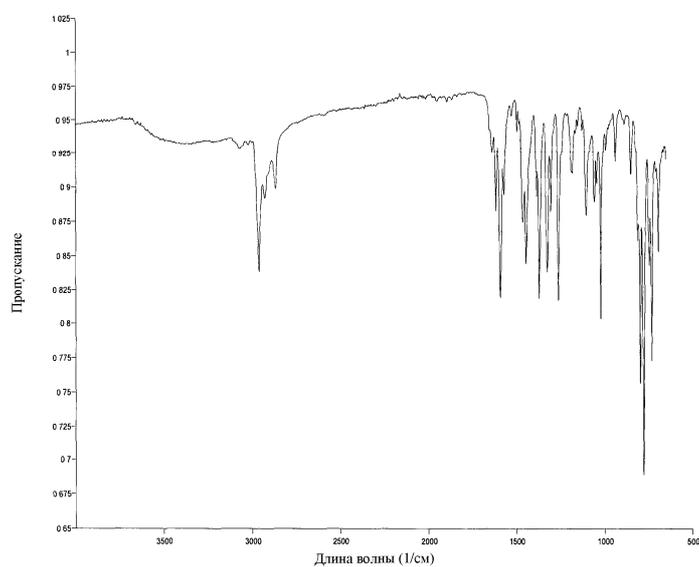


Фиг. 3

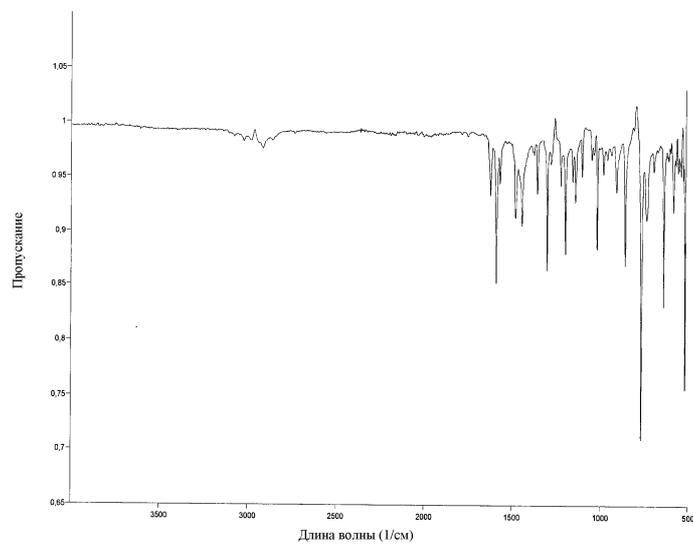
037148



Фиг. 4

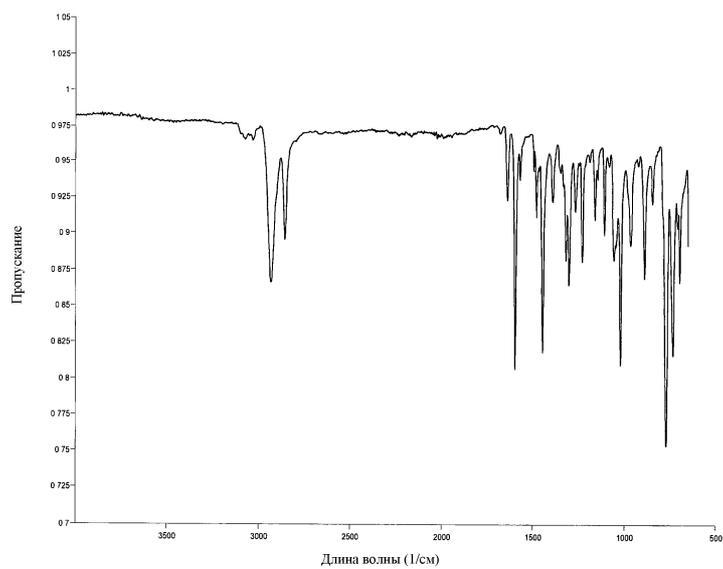


Фиг. 5

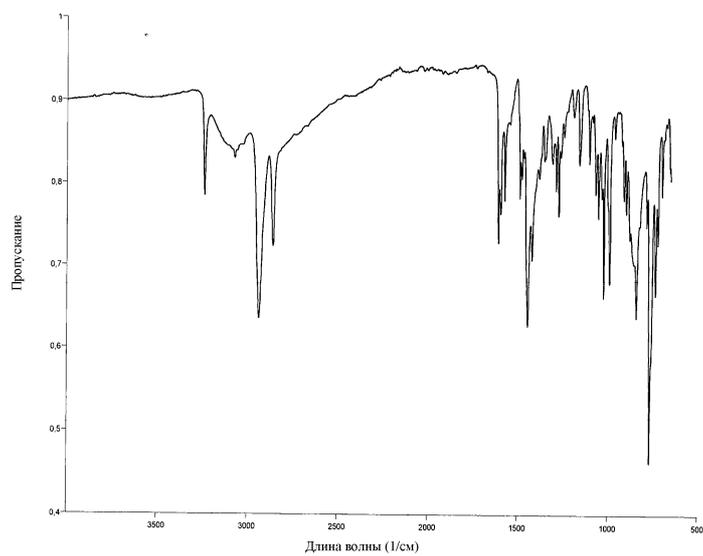


Фиг. 6

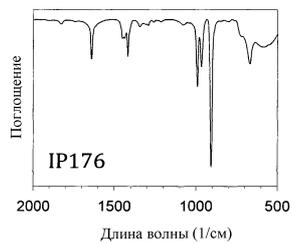
037148



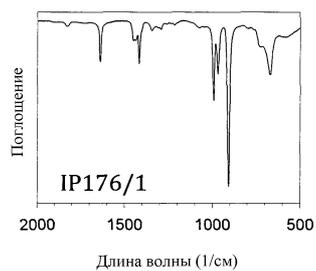
Фиг. 7



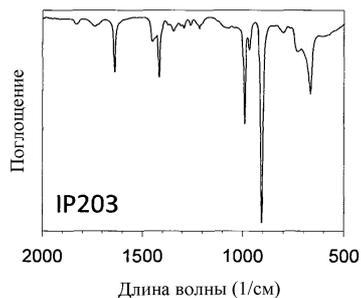
Фиг. 8



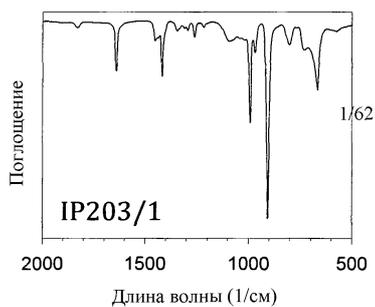
Фиг. 9



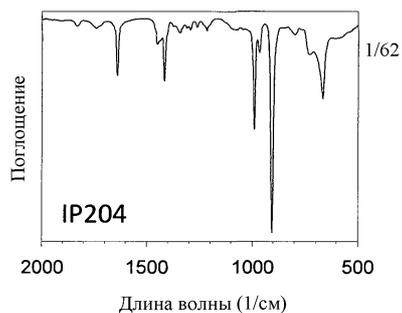
Фиг. 10



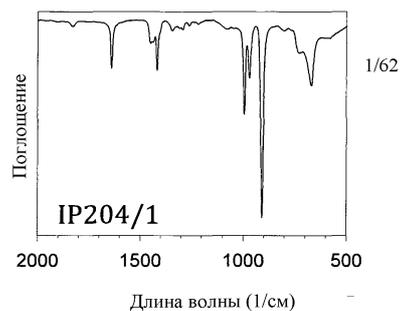
Фиг. 11



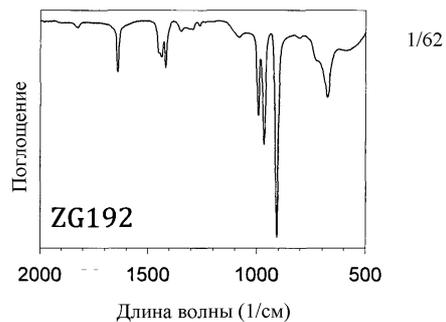
Фиг. 12



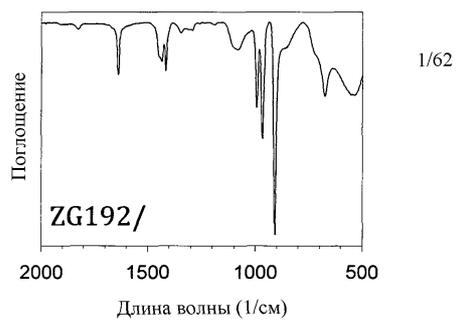
Фиг. 13



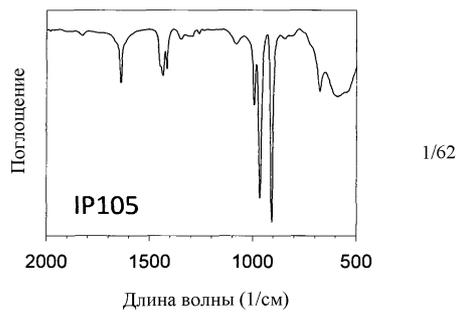
Фиг. 14



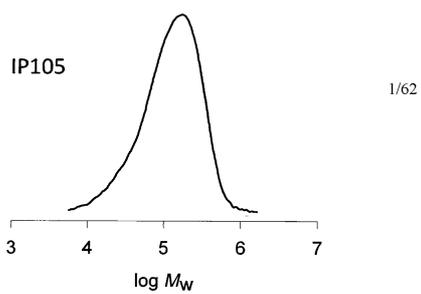
Фиг. 15



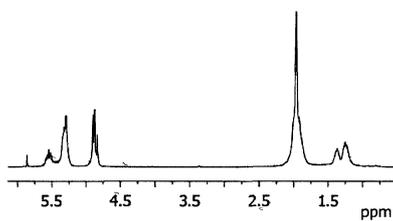
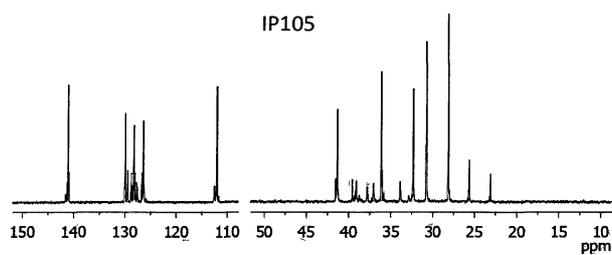
Фиг. 16



Фиг. 17

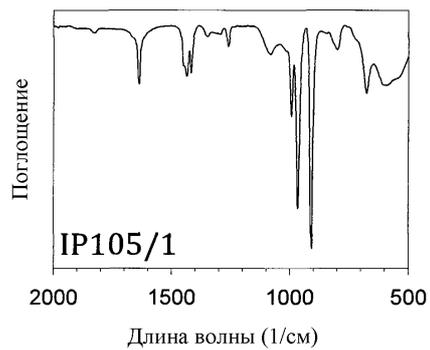


Фиг. 18



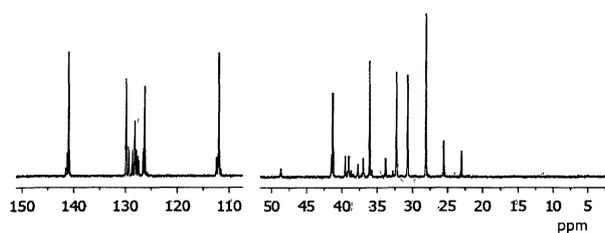
Фиг. 19

037148

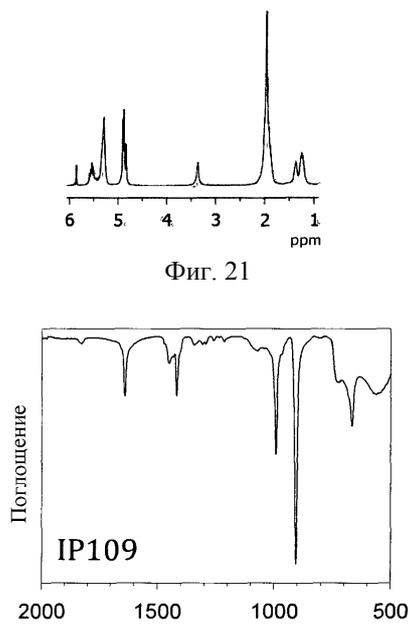


Фиг. 20

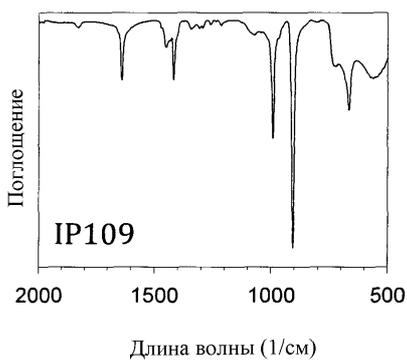
IP105/1



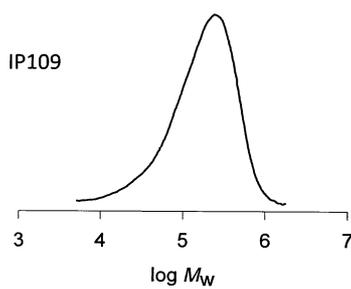
Фиг. 21



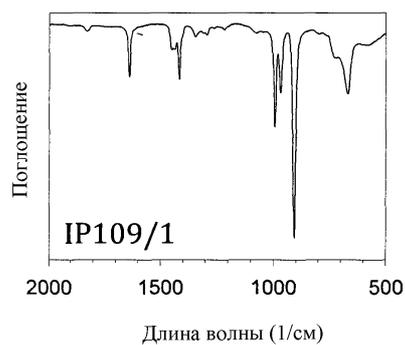
Фиг. 22



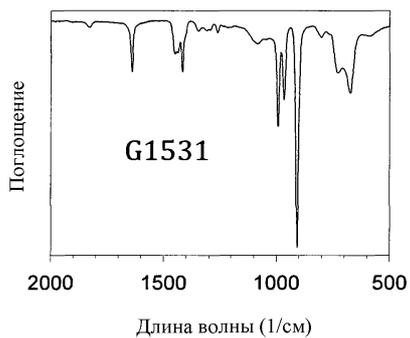
Фиг. 23



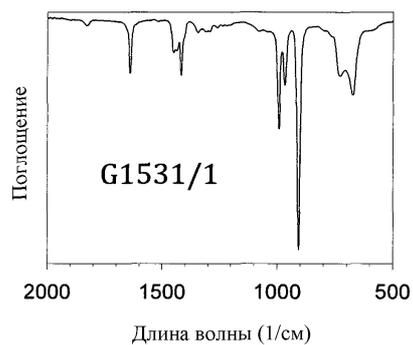
037148



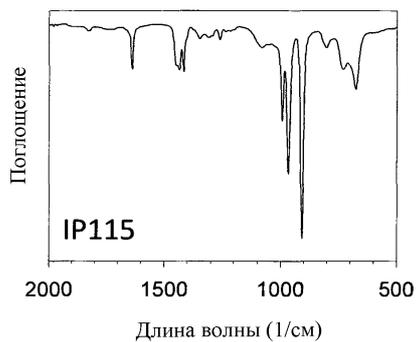
Фиг. 24



Фиг. 25

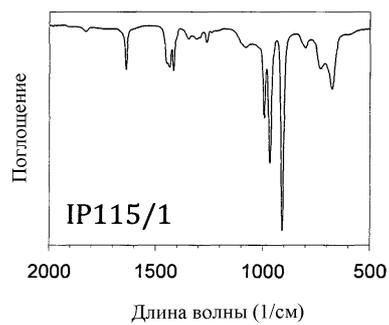


Фиг. 26

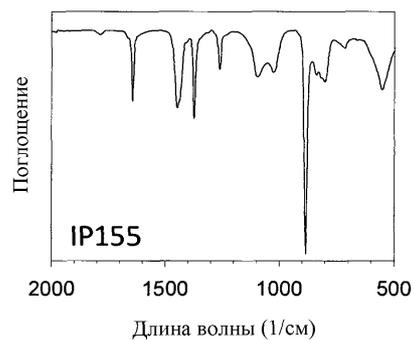


Фиг. 27

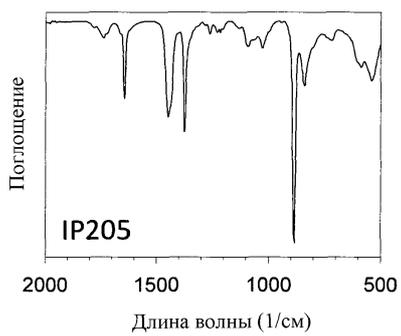
037148



Фиг. 28

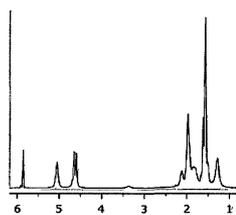
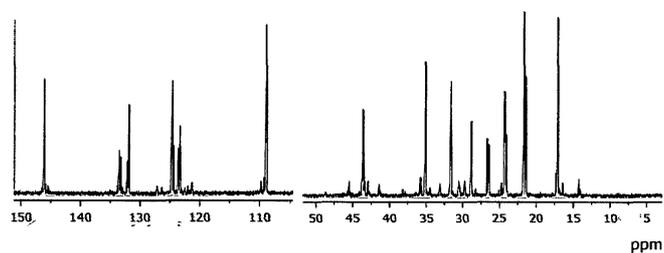


Фиг. 29



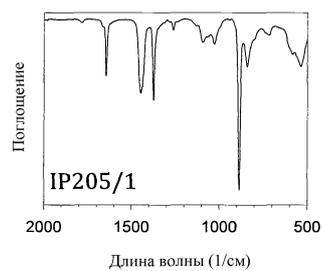
Фиг. 30

IP205

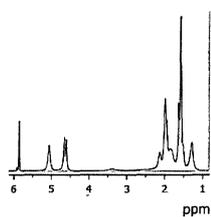
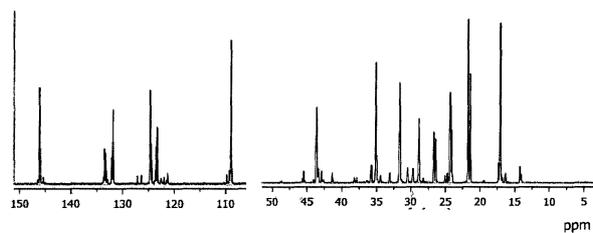


Фиг. 31

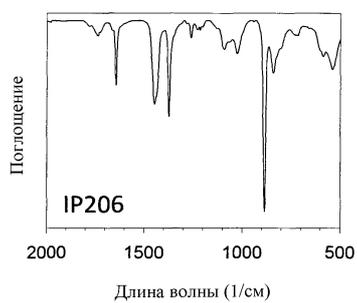
037148



Фиг. 32

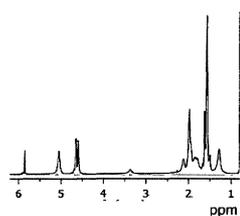
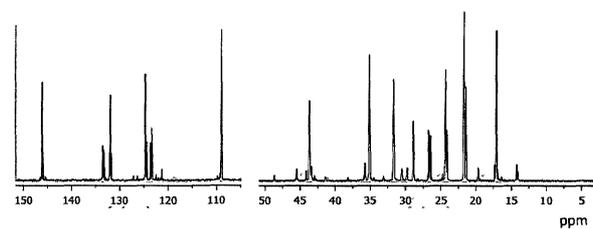


Фиг. 33



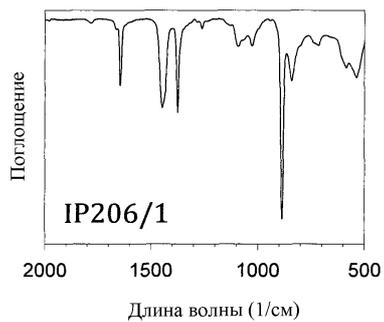
Фиг. 34

IP206



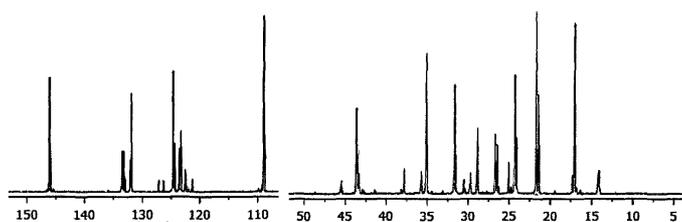
Фиг. 35

037148

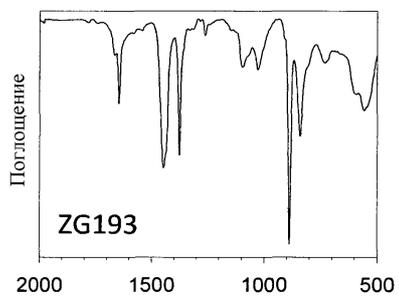
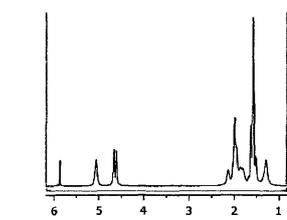


Фиг. 36

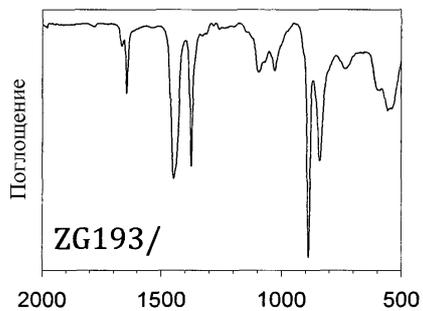
IP206/1



Фиг. 37



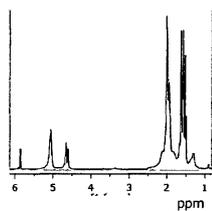
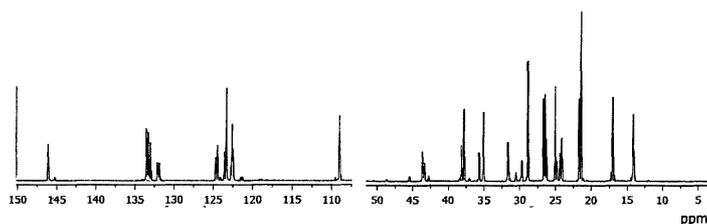
Фиг. 38



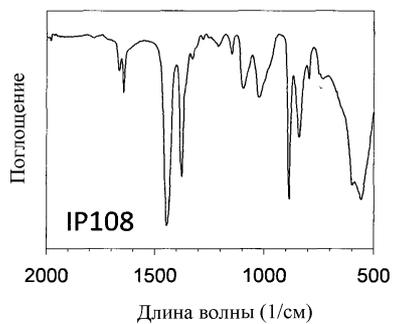
Фиг. 39

037148

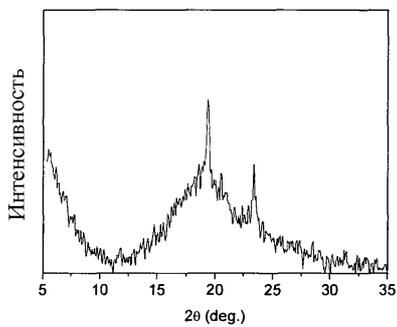
ZG193/1



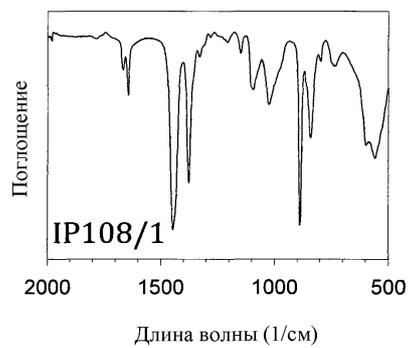
Фиг. 40



Фиг. 41

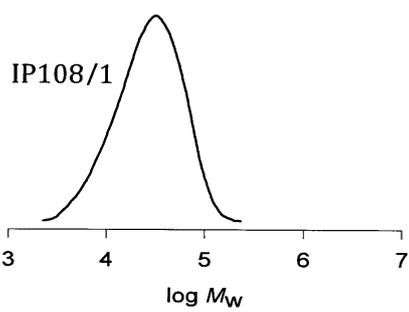


Фиг. 42

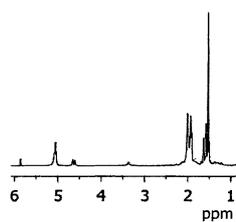
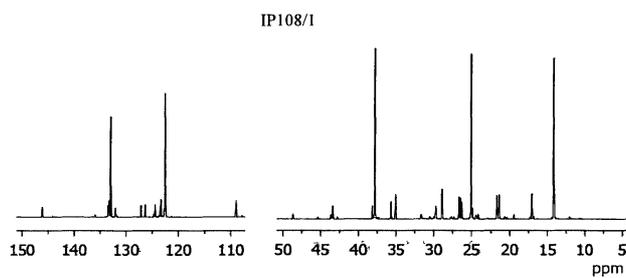


Фиг. 43

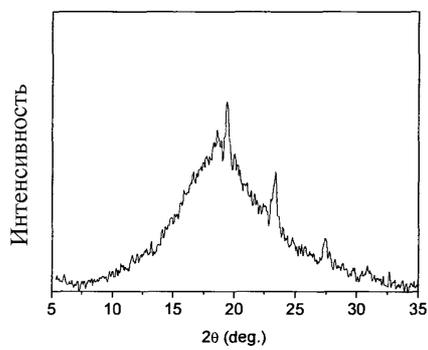
037148



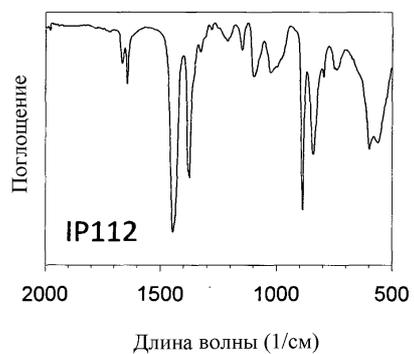
Фиг. 44



Фиг. 45

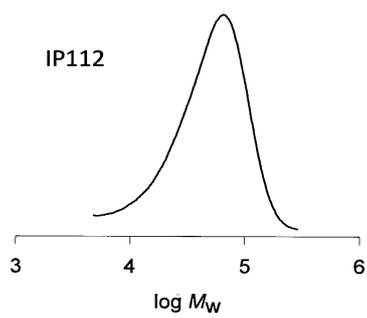


Фиг. 46

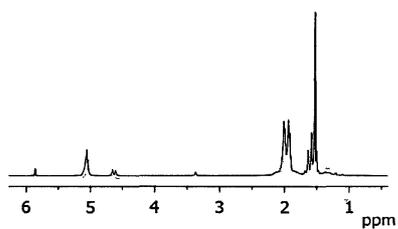
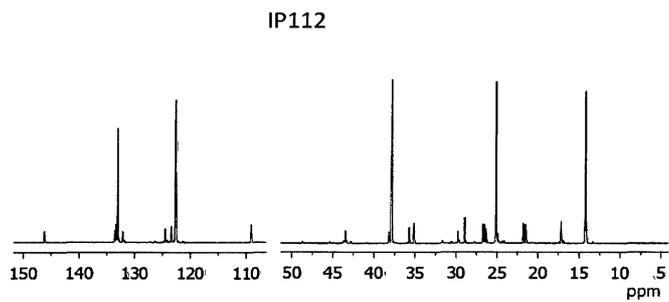


Фиг. 47

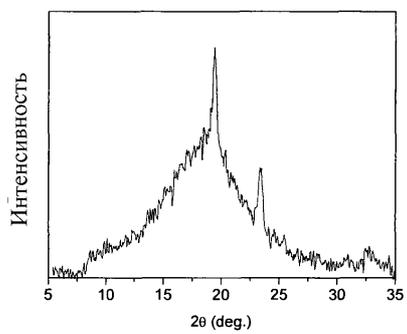
037148



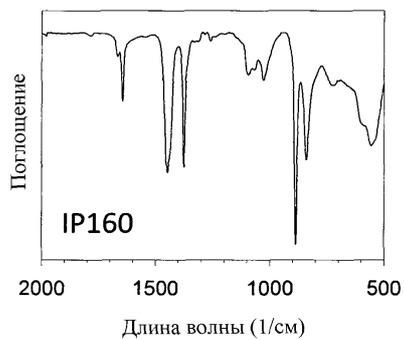
Фиг. 48



Фиг. 49



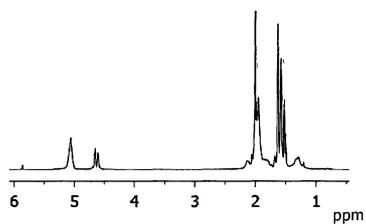
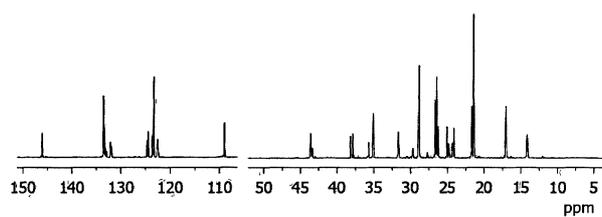
Фиг. 50



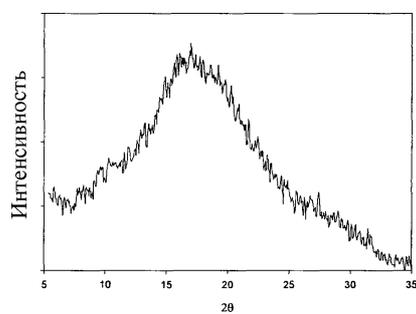
Фиг. 51

037148

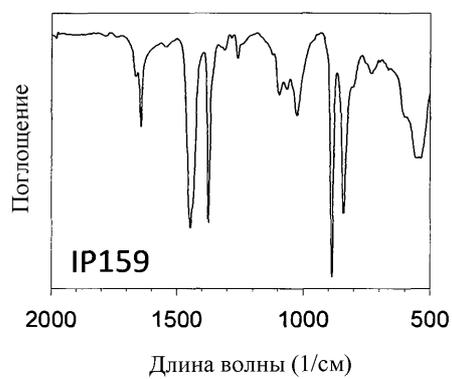
IP160



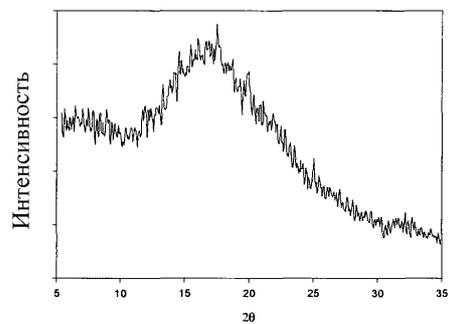
Фиг. 52



Фиг. 53

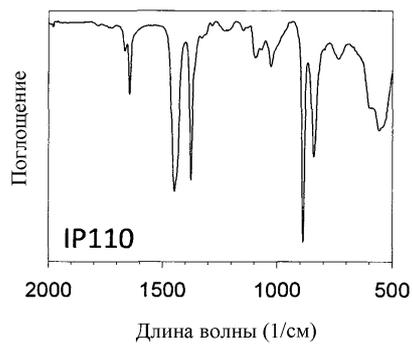


Фиг. 54

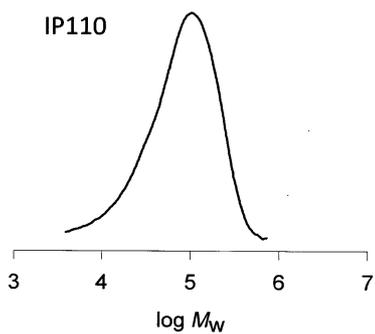


Фиг. 55

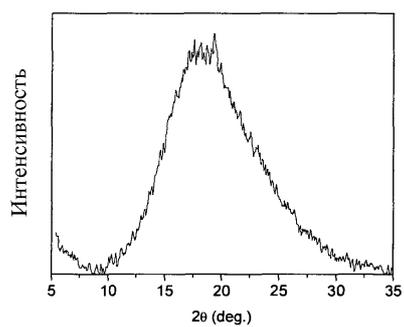
037148



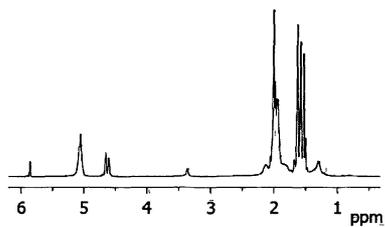
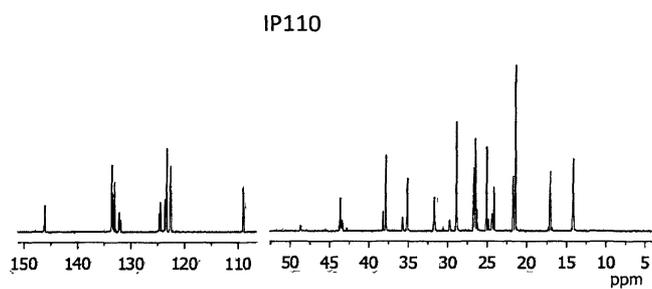
Фиг. 56



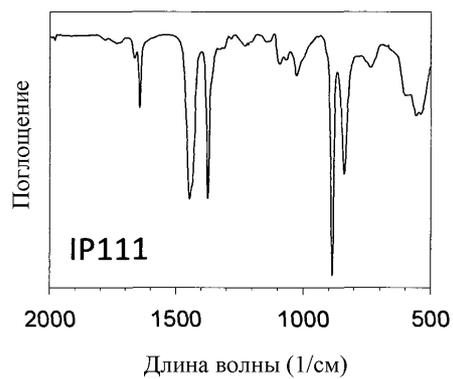
Фиг. 57



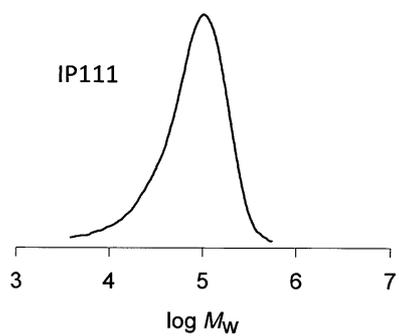
Фиг. 58



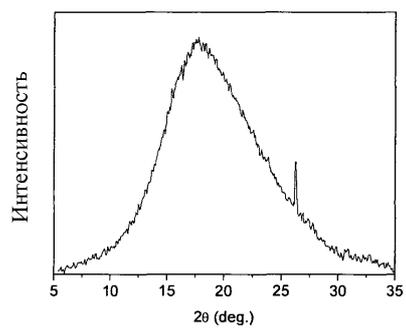
Фиг. 59



Фиг. 60



Фиг. 61



Фиг. 62

