

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037267**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.01

(51) Int. Cl. **C08F 136/04** (2006.01)

(21) Номер заявки
201891812

(22) Дата подачи заявки
2017.05.29

(54) ОКСОАЗОТСОДЕРЖАЩИЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, ВКЛЮЧАЮЩАЯ УКАЗАННЫЙ ОКСОАЗОТСОДЕРЖАЩИЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА, И СПОСОБ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

(31) 102016000055704

(32) 2016.05.30

(33) IT

(43) 2019.06.28

(86) PCT/IB2017/053142

(87) WO 2017/208128 2017.12.07

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ВЕРСАЛИС СПА (IT)

(56) US-A-6160063

US-B1-6211313

DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SAKAYORI, TAKAFUMI ET AL.: "Radical polymerization reaction of styrene-based monomers catalyzed by iron complexes bearing .beta.-aminoketonato ligand", XP002763775, retrieved from STN, Database accession no. 2015:940732, abstract

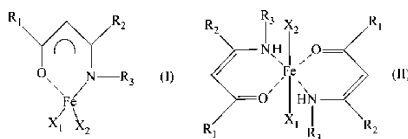
(72) Изобретатель:

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

(74) Представитель:

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

(57) Оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II)



где R_1 и R_2 , идентичные или разные, выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп; R_3 , идентичный или разный, выбран из фенильных групп, необязательно замещенных линейными или разветвленными C_1 - C_{20} алкильными группами; X_1 и X_2 , идентичные или разные, представляют собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода. Указанный оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), можно преимущественно использовать в каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов.

B1**037267****037267****B1**

Настоящее изобретение относится к оксоазотсодержащему комплексу железа. В частности, настоящее изобретение относится к оксоазотсодержащему комплексу железа и к его применению в каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов. Настоящее изобретение также относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, содержащей указанный оксоазотсодержащий комплекс железа. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу (со)полимеризации сопряженных диенов, в частности к способу полимеризации 1,3-бутадиена или изопрена, характеризующемуся тем, что в нем используют указанную каталитическую систему.

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

Также известно, что среди различных полимеров, которые могут быть получены в результате стереоспецифической полимеризации 1,3-бутадиена (т.е. 1,4-цис, 1,4-транс, 1,2 синдиотактическая, 1,2 изотактическая, 1,2 атактическая структуры, смешанная структура 1,4-цис/1,2 с переменным содержанием 1,2 единицы), только 1,4-цис-полибутадиен и 1,2 синдиотактический полибутадиен производят промышленно, и они коммерчески доступны. Более подробную информацию об указанных полимерах можно найти, например, в Takeuchi Y. et al., "New Industrial Polymers", "American Chemical Society Symposium Series" (1974), Vol. 4, p. 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, p. 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, p. 537-590; Kerns M. et al., "Butadiene Polymers", в "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (2003), Mark H.F. Ed., Wiley, Vol. 5, p. 317-356.

Обычно 1,4-цис-полибутадиен получают с помощью способов полимеризации, в которых используют различные каталитические системы, включающие катализаторы на основе титана (Ti), кобальта (Co), никеля (Ni), неодима (Nd). Каталитические системы, включающие катализаторы на основе кобальта, обладают высокой каталитической активностью и стереоспецифичностью и могут считаться наиболее универсальными из упомянутых выше, поскольку при изменении их состава они могут обеспечить все возможные стереоизомеры полибутадиена, упомянутые 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, p. 53-108; Thiele S.K.H. et al., "Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews" (2003), C43, p. 581-628; Osakada, K. et al., "Advanced Polymer Science" (2004), Vol. 171, p. 137-194; Friebe L. et al., "Advanced Polymer Science" (2006), Vol. 204, p. 1-154.

Также изучены катализаторы на основе железа (Fe), которые полезны при (со)полимеризации сопряженных диенов. Одно из первых исследований, описанных в литературе по каталитическим системам, включающим катализаторы на основе железа (Fe), касалось (со)полимеризации 1,3-бутадиена и изопрена с каталитическими системами, включающими ацетилацетонат железа $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, триизобутилалюминий (TIBA) и 1,10-фенантролин (phen), как описано, например, в Zhang Z.Y. et al., "Journal of Molecular Catalysis" (1982), Vol. 17, Issue 1, p. 65-76. Указанная каталитическая система способна обеспечить бинарный полибутадиен со смешанной 1,4-цис/1,2 структурой, имеющей равное содержание 1,4-цис- и 1,2-единиц. Активные молекулы в указанной каталитической системе, по мнению авторов, могут быть образованы комплексом железа (II) $[\text{Fe}(\text{II})]$, образующимся при восстановлении ацетилацетоната железа $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ триизобутилалюминием (ТША), указанный комплекс железа (II) $[\text{Fe}(\text{II})]$ включает 1,10-фенантролин (phen) в качестве лиганда.

В патенте США 6160063 описана каталитическая система, полученная комбинацией или путем взаимодействия: соединения, содержащего железо (например, карбоксилат железа, β -дикетонат железа, алкоксид железа, арилалкоксид железа); магнийорганического соединения; и циклического гидрофосфита. Вышеупомянутая каталитическая система особенно полезна для полимеризации 1,3-бутадиена для получения бинарного полибутадиена со смешанной 1,4-цис/1,2 структурой.

В патенте США 6180734 описана каталитическая система, полученная комбинацией или путем взаимодействия: соединения, содержащего железо (например, карбоксилат железа, β -дикетонат железа, алкоксид железа, арилалкоксид железа); циклического гидрофосфита и алюминийорганического соединения. Вышеупомянутая каталитическая система особенно полезна для полимеризации 1,3-бутадиена для получения 1,2 синдиотактического полибутадиена.

В патенте США 6211313 описана каталитическая система, полученная комбинацией или путем взаимодействия: соединения, содержащего железо (например, карбоксилат железа, β -дикетонат железа, алкоксид железа, арилалкоксид железа); циклического гидрофосфита и алюмоксана. Вышеупомянутая каталитическая система особенно полезна для полимеризации 1,3-бутадиена для получения 1,2 синдиотактического полибутадиена.

В патенте США 6277779 описана каталитическая система, полученная комбинацией или путем взаимодействия: соединения, содержащего железо (например, карбоксилат железа, β -дикетонат железа, алкоксид железа, арилалкоксид железа); дигидрокарбилгидрофосфита и алюминийорганического соединения. Вышеупомянутая каталитическая система особенно полезна при полимеризации 1,3-бутадиена

для получения 1,2 синдиотактического полибутадиена, имеющего точку плавления, которая может варьироваться от 100 до 200°C, в соответствии с компонентами и соотношениями между различными компонентами, присутствующими в указанной каталитической системе.

В патентах США 6284702 и 6388030 описана каталитическая система, полученная комбинацией или путем взаимодействия: соединения, содержащего железо (например, карбоксилат железа, β -дикетонат железа, алкоксид железа, арилалкоксид железа); магнийорганического соединения и дигидрокарбилгидрофосфита. Вышеупомянутая каталитическая система особенно полезна для полимеризации 1,3-бутадиена для получения 1,2 синдиотактического полибутадиена, имеющего точку плавления, которая может варьироваться от 100 до 190°C, в соответствии с компонентами и соотношениями между различными компонентами, присутствующими в указанной каталитической системе.

Каталитические системы, содержащие, например, диэтил-бис-(2,2'-бипиридин)железо $[(Bipy)_2FeEt_2]$ и метилалюмоксан (MAO), или содержащие различные комплексы дихлорида железа ($FeCl_2$) с бидентатными ароматическими аминами (например, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (tmeda), N,N'-диметилэтилендиамин (dmeda), 2,2'-бипиридин (bipy), 1,10-фенантролин (phen), и соединения алюминия [например, соединения алкилалюминия (AlR_3 , где R представляет собой этил, изобутил), метилалюмоксан (MAO)], являются чрезвычайно активными при (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), p. 922-927; Bazzini C et al., "Polymer Communication" (2004), Vol. 45, p. 2871-2875; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2003), Vol. 204-205, p. 287-293; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, Issues 5-6, p. 661-676. Такие каталитические системы могут обеспечить полибутадиены с преобладающей 1,2 структурой; в частности полибутадиены, полученные при низких температурах, имеют структуру, состоящую примерно из 90% 1,2 структуры и 50% синдиотактической пентадной структуры, а содержание 1,2-единицы и синдиотактической пентадной структуры уменьшается при повышении температуры полимеризации. Кроме того, полибутадиены, полученные с помощью вышеупомянутых каталитических систем имеют очень высокую среднемассовую молекулярную массу (Mw) и довольно малый индекс полидисперсии (PDI), равный отношению Mw/Mn (Mn = среднечисленная молекулярная масса), например, от 1 до 2, что указывает на "псевдоживущий" характер указанных каталитических систем, которые обозначают как "единый сайт". Также наблюдали значительное влияние природы аминного лиганда на каталитическую активность указанных каталитических систем: в частности, каталитическая активность снижается по мере увеличения стерического размера лиганда. Кроме того, тип соединения алюминия может также влиять на каталитическую активность: на самом деле было обнаружено, что при использовании метилалюмоксана (MAO) происходит увеличение содержания 1,2-единицы в тех же условиях полимеризации. Также указанные каталитические системы, как было показано, являются чрезвычайно активными и селективными не только при полимеризации 1,3-бутадиена, но также при (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 синдиотактический 3,4-полиизопрен, 1,4-цисполи(2,3-диметил-1, 3-бутадиен), синдиотактический E-1,2-поли(3-метил-1,3-пентадиен).

Каталитические системы, содержащие терпиридиновые комплексы железа [например, $FeCl_3$ (терпиридин)] в сочетании с соответствующими алкилирующими агентами, полезны при стереоспецифической полимеризации сопряженных диенов: указанные каталитические системы проявляют дискретную каталитическую активность и способны обеспечить полибутадиены с 1,4-транс-структурой, как описано, например, в Nakayama Y. et al., "Macromolecules" (2003), Vol. 36(21), p. 7953-7958. С помощью каталитических систем, полученных посредством комбинации карбоксилатов железа (III) (например, 2-этилгексаноата железа $[Fe(2-EHA)_3]Fe(III)$ с триизобутилалюминием ($Al i-Bu_3$) в гексане в присутствии фосфатов (например, триэтилфосфата), можно полимеризовать 1,3-бутадиен в полибутадиен с преобладающей 1,2-структурой и с высокой степенью синдиотактичности, как описано, например, в Gong D. et al., "Polymer" (2009), Vol. 50, p. 5980-5986.

Каталитические системы, содержащие комплексы, полученные из трихлорида железа ($FeCl_3$) или тетрагидрата дихлорида железа ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) с замещенным 2,6-бис-[1-(иминофенил)этил]пиридином или 2,6-бис-(имино)пиридином, в присутствии метилалюмоксана (MAO), способны обеспечить в высшей степени 1,4-транс-структуру (> 90%) или полибутадиены со смешанной 1,4-цис-/1,4-транс-структурой, в зависимости от каталитической системы, используемой, как описано, например, в Gong D. et al., "Polymer" (2009), Vol. 50, p. 6259-6264; Gong D. et al., "Inorganic Chimica Acta" (2011), Vol. 373, Issue 1, p. 47-53.

Каталитические системы, содержащие комплексы, полученные из трихлорида железа ($FeCl_3$) или тетрагидрата дихлорида железа ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) с замещенным 2,6-бис-[1-(2-бензимидазолил)]пиридином или 2,6-бис-(пиразол)пиридином, в присутствии модифицированного метилалюмоксана (ММАО) или хлорида диэтилалюминия ($AlEt_2Cl$), могут обеспечивать полибутадиены с другой структурой, то есть 1, 4-транс или 1,4-цис, в зависимости от каталитической системы, используемой, как описано, например, в Gong D. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2012), Vol. 702, p. 10-18.

бис-Иминовые комплексы железа (II) [Fe(II)] с клешневидными лигандами в сочетании с алкилалюминием (например, триметилалюминием (AlMe₃) способны обеспечить полибутадиены по существу с 1,4-цис-структурой (> 70%), как описано, например, в Zhang J. et al., "Dalton Transactions" (2012), Vol. 41, p. 9639-9645.

С помощью каталитических систем, содержащих бис-иминпиридиновые комплексы железа, соединения алкилалюминия (например, AlR₃, где R представляет собой этил, изобутил) и соли бора, можно полимеризовать изопрен в полиизопрен в основном с 1,4-транс-структурой, как описано, например, в Raynaud J. et al., "Angewandte Chemie International Edition" (2012), Vol. 51, p. 11805-11808.

Каталитические системы, содержащие комплексы железа (II) с замещенными 2-пиразолил-1,10-фенантролином и соединения алкилалюминия (например, AlR₃, где R представляет собой этил, изобутил, октил), характеризуются высоким и селективным каталитическим уровнем и способны обеспечивать полибутадиены в основном с 1,4-транс-структурой, как описано, например, в Wang B. et al., "Polymer" (2013), Vol. 54, p. 5174-5181.

Каталитические системы, содержащие комплексы железа (II) с 2-(N-арилкарбоксимидоилхлорид)хинолином и соединениями алкилалюминия (например, AlR₃, где R представляет собой этил, изобутил; или метилалюмоксан (MAO)), характеризуются низкой каталитической активностью и способны обеспечить полибутадиены в основном с 1,4-цис-структурой, как описано, например, в Liu H. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2014), Vol. 391, p. 25-35.

Каталитические системы, содержащие комплексы железа (II) с 2,6-бис-(диметил-2-оксазолин-2-ил)пиридином и соединениями алкилалюминия [например, AlR₃, где R представляет собой этил, изобутил или метилалюмоксан (MAO)], способны обеспечить полибутадиены со смешанной 1,4-цис/1,4-транс-структурой, как описано, например, в Gong D. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2015), Vol. 406, p. 78-84.

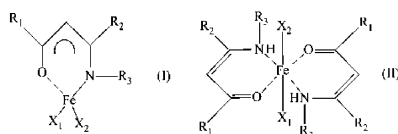
Наконец, полибутадиены с "мягкими/твердыми" стереоблоками со смешанной 1,4-цис/1,2-структурой были получены с использованием каталитической системы 2-этилгексаноат железа/триизобутилалюминий/диэтилфосфат [Fe(2-ЕНА)₃/Al(i-Bu)₃/DEP], соответственно изменяя соотношение алюминий/железо (Al/Fe), как описано, например, в Zheng W. et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2015), Vol. 53, Issue 10, p. 1182-1188.

Поскольку (со)полимеры сопряженных диенов, в частности полибутадиен и полиизопрен, могут быть преимущественно использованы для производства шин, в частности протекторов шин, а также в обувной промышленности (например, при производстве обувных подошв), поэтому имеется большой интерес к исследованию новых каталитических систем, способных давать указанные (со)полимеры.

Заявитель поставил себе задачу найти новый оксоазотсодержащий комплекс железа, который можно использовать в каталитической системе, способной обеспечивать сопряженные диеновые (со)полимеры, такие как линейный или разветвленный полибутадиен или линейный или разветвленный полиизопрен, со смешанной структурой, в частности полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис- и 1,2-единиц (то есть содержание 1,4-цис- и 1,2-единиц составляет > 90%, предпочтительно 100%) и полиизопрен с преобладающим содержанием 1,4-цис- и 3,4-единиц (то есть содержание 1,4-цис- и 3,4-единиц составляет ≥ 90%, предпочтительно 100%).

Заявитель обнаружил новый оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий приведенную ниже общую формулу (I) или (II), который способен обеспечивать сопряженные диеновые (со)полимеры, такие как линейный или разветвленный полибутадиен или полиизопрен, со смешанной структурой, в частности полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис- и 1,2-единиц (то есть содержание 1,4-цис- и 1,2-единиц составляет ≥ 90%, предпочтительно 100%) и полиизопрен с преобладающим содержанием 1,4-цис- и 3,4-единиц (то есть содержание 1,4-цис- и 3,4-единиц составляет ≥ 90%, предпочтительно 100%).

Таким образом, настоящее изобретение относится к оксоазотсодержащему комплексу железа, имеющему общую формулу (I) или (II)



где R₁ и R₂, идентичные или разные, выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп;

R₃, идентичный или разный, выбран из фенильных групп, необязательно замещенных линейными или разветвленными C₁-C₂₀ алкильными группами;

X₁ и X₂, идентичные или разные, представляют собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода.

Для целей настоящего описания и нижеследующей формулы изобретения, если не указано иное, определения числовых диапазонов всегда включают в себя крайние точки.

Для целей настоящего описания и нижеследующей формулы изобретения термин "включающий"

также охватывает термины "который по существу состоит из" или "который состоит из".

Для целей настоящего описания и нижеследующей формулы изобретения под термином " C_1 - C_{20} алкильные группы" понимают линейные или разветвленные алкильные группы, имеющие от 1 до 20 атомов углерода. Конкретными примерами C_1 - C_{20} алкильных групп являются метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, н-нонил, н-децил, 2-бутилоктил, 5-метилгексил, 4-этилгексил, 2-этилгептил, 2-этилгексил.

Для целей настоящего описания и нижеследующей формулы изобретения под термином "необязательно галогенированные C_1 - C_{20} алкильные группы" понимают линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные алкильные группы, имеющие от 1 до 20 атомов углерода, в которых по меньшей мере один из атомов водорода замещен атомом галогена, таким как фтор, хлор, бром, предпочтительно фтор, хлор. Конкретными примерами C_1 - C_{20} алкильных групп, необязательно содержащих галогены, являются фторметил, дифторметил, трифторметил, трихлорметил, 2,2,2-трифторэтил, 2,2,2-трихлорэтил, 2,2,3,3-тетрафторпропил, 2,2,3,3,3-пентафторпропил, перфторпентил, перфтороктил, перфтордецил.

Для целей настоящего описания и нижеследующей формулы изобретения под термином "циклоалкильные группы" понимают циклоалкильные группы, имеющие от 3 до 30 атомов углерода. Указанные циклоалкильные группы могут быть необязательно замещены одной или несколькими идентичными или различными группами, выбранными из атомов галогена; гидроксильных групп; C_1 - C_{12} алкильных групп; C_1 - C_{12} алкоксигрупп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Конкретными примерами циклоалкильных групп являются циклопропил, 2,2-дифторциклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, гексаметициклогексил, пентаметилциклопентил, 2-циклооктилэтил, метилциклогексил, метоксициклогексил, фторциклогексил, фенилциклогексил.

Для целей настоящего описания и нижеследующей формулы изобретения под термином "арильные группы" понимают ароматические карбоциклические группы. Указанные ароматические карбоциклические группы могут быть необязательно замещены одной или несколькими идентичными или различными группами, выбранными из атомов галогена, таких как фтор, хлор, бром; гидроксильных групп; C_1 - C_{12} алкильных групп; C_1 - C_{12} алкоксигрупп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Конкретными примерами арильных групп являются фенил, 2-метилфенил, 4-метилфенил, 2,4,6-метилфенил, 2,6-диизопропилфенил, метоксифенил, гидроксифенил, фенилоксифенил, фторфенил, пентафторфенил, хлорфенил, бромфенил, нитрофенил, диметиламинофенил, нафтил, фенилнафтил, фенантрен, антрацен.

Согласно предпочтительному воплощению по настоящему изобретению в указанном оксоазотсодержащем комплексе железа общей формулы (I) или (II):

R_1 и R_2 , взаимно идентичные, выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} , предпочтительно C_1 - C_{15} , алкильных групп, более предпочтительно представляют собой метильные группы;

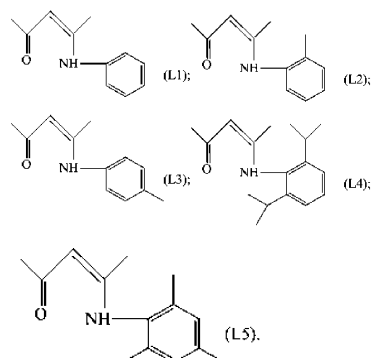
R_3 , взаимно идентичный, выбран из фенильных групп, необязательно замещенных линейными или разветвленными C_1 - C_{20} алкильными группами, предпочтительно одной или более метильной, этильной, трет-бутильной или изопропильной группами, предпочтительно представляет собой фенильную группу, 2-метилфенил, 4-метилфенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,6-диизопропилфенил;

X_1 и X_2 взаимно идентичны и представляют собой атом галогена, такой как хлор, бром, йод, предпочтительно хлор.

Оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), следует понимать в соответствии с настоящим изобретением так, что он может иметь любую физическую форму, такую как выделенная и очищенная твердая форма, сольватированная с соответствующим растворителем форма, или быть нанесенным на подходящие органические или неорганические твердые вещества, предпочтительно имеющие гранулированную или пылевидную физическую форму.

Оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), получают исходя из лигандов, известных в данной области техники.

Конкретные примеры лигандов, используемых для целей настоящего изобретения, имеют следующие формулы (L1)-(L5):



Указанные лиганды, имеющие формулы (L1)-(L5), могут быть получены способами, известными в данной области техники. Например, указанные лиганды, имеющие формулы (L1)-(L5), могут быть полу-

ченны с помощью реакции конденсации между β -дикетонами и первичными аминами, как описано, например, в международной патентной заявке WO 2013/037911, поданной от имени заявителя; или Parks J.E. и Holm R.H. в "Inorganic Chemistry" (1968), Vol. 7(7), p. 1408-1416; Roberts E. и Turner E.E. в "Journal of Chemical Society" (1927), p. 1832-1857; Dudek G.O. и Holm R.H. в "Journal of the American Chemical Society" (1961), Vol. 83, Issue 9, p. 2099-2104. Подробнее о способе получения указанных лигандов, имеющих формулы (L1)-(L5), можно найти в нижеследующих примерах.

Оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), может быть получен в соответствии со способами, известными в данной области техники. Например, упомянутый оксоазотсодержащий комплекс железа может быть получен путем взаимодействия соединений железа, имеющих общую формулу $\text{Fe}(\text{X})_2$ или $\text{Fe}(\text{X})_3$, где X представляет собой атом галогена, такой как хлор, бром, йод, предпочтительно хлор, как таковых или в виде комплексов с эфирами [например, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан], или с водой, с лигандами, имеющими указанные выше формулы (L1)-(L5), при молярном соотношении лиганд (L)/железо (Fe), находящимся в интервале от 1 до 2, реакцию предпочтительно проводят в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который может быть выбран, например, из следующих растворителей: хлорированные растворители (например, хлористый метилен), эфирные растворители [например, тетрагидрофуран (ТГФ)], спиртовые растворители (например, бутанол), углеводородные растворители (например, гексан) или их смеси при комнатной температуре или при более высокой температуре. В случае оксоазотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I), указанные лиганды, имеющие формулы (L1)-(L5), перед реакцией с вышеупомянутыми соединениями железа, имеющими общую формулу $\text{Fe}(\text{X})_2$ или $\text{Fe}(\text{X})_3$, где X имеет вышеупомянутые значения, могут быть подвергнуты взаимодействию с раствором алкиллития (например, н-бутиллития) в углеводородном растворителе (например, гексане). Полученный в результате оксоазотсодержащий комплекс железа может быть затем выделен известными способами, такими как, например, выпаривание растворителя (например, в вакууме) с последующим солюбилизацией в подходящем растворителе, последующей фильтрацией (например, на Celite®) с последующим сушкой (например, в вакууме). Более подробно о способе получения указанного оксоазотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I) или (II), можно найти в нижеследующих примерах.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения фразу "комнатная температура" используют для обозначения температуры в пределах от 20 до 25°C.

Как указано выше, настоящее изобретение дополнительно относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, включающей указанный оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II).

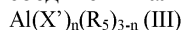
Таким образом, настоящее изобретение также относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, включающей:

(a) по меньшей мере один оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II);

(b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических соединений элемента M', отличающегося от углерода, причем указанный элемент M' выбран из элементов, принадлежащих к 2, 12, 13 или 14 группам Периодической таблицы элементов, предпочтительно из бора, алюминия, цинка, магния, галлия, олова, более предпочтительно из алюминия, бора.

Как правило, образование каталитической системы, включающей оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), и сокатализатор (b), предпочтительно происходит в инертной жидкой среде, более предпочтительно в углеводородном растворителе. Выбор комплекса оксоазотированного железа, имеющего общую формулу (I) или (II), и сокатализатора (b), а также конкретной используемой методологии можно изменять в зависимости от молекулярных структур и желаемого результата, в соответствии с тем, как аналогично сообщают в соответствующей литературе, доступной специалисту в данной области, для других комплексов переходных металлов с иминными лигандами, например L.K. Johnson et al., в "Journal of the American Chemical Society" (1995), Vol. 117, p. 6414-6415 и G. van Koten et al., в "Advances in Organometallic Chemistry" (1982), Vol. 21, p. 151-239.

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



где X' представляет собой атом галогена, такой как хлор, бром, йод, фтор;

R₅ выбран из линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы необязательно замещены одним или более атомами кремния или германия; и n представляет собой целое число от 0 до 2.

В соответствии с еще одним предпочтительным воплощением настоящего изобретения, указанный сокатализатор (b) может быть выбран из (b₂) органических кислородсодержащих соединений элемента M', отличающегося от углерода и относящегося к 13 или 14 группам Периодической таблицы элементов, предпочтительно из органических кислородсодержащих соединений алюминия, галлия, олова. Указанные органические кислородсодержащие соединения (b₂) могут быть определены как органические со-

единения M' , где последний связан по меньшей мере с одним атомом кислорода и по меньшей мере с одной органической группой, содержащей алкильную группу, имеющую от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно с метилом.

В соответствии с еще одним предпочтительным воплощением по настоящему изобретению указанный сокатализатор (b) может быть выбран из (b_3) соединений или смесей металлоорганических соединений элемента M' , отличного от углерода, способного реагировать с оксоазотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I) или (II), путем удаления из него заместителя X_1 или X_2 , связанного σ -связью, с образованием, с одной стороны, по меньшей мере одного нейтрального соединения, а с другой стороны, ионного соединения, состоящего из катиона, содержащего металл (Fe), координируемый лигандом, и некоординированного органического аниона, содержащего металл M' , отрицательный заряд которого делокализован по многоцентровой структуре.

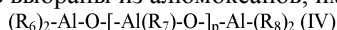
Следует отметить, что для целей настоящего изобретения и нижеследующей формулы изобретения термин "Периодическая таблица элементов" относится к "Периодической таблице элементов IUPAC", версия от 01 июня 2012 г., которая доступна на следующем веб-сайте: www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-Uun12.pdf.

Конкретными примерами соединений алкилалюминия, имеющих общую формулу (III), особенно пригодных для целей настоящего изобретения, являются следующие соединения: триметилалюминий, три(2,3,3-триметилбутил)алюминий, три(2,3-диметилгексил)алюминий, три(2,3-диметилбутил)алюминий, три(2,3-диметилпентил)алюминий, три(2,3-диметилгептил)алюминий, три(2-метил-3-этилпентил)алюминий, три(2-метил-3-этилгексил)алюминий, три(2-метил-3-этилгептил)алюминий, три(2-метил-3-пропилгексил)алюминий, триэтилалюминий, три(2-этил-3-метилбутил)алюминий, три(2-этил-3-метилпентил)алюминий, три(2,3-диэтилпентил)алюминий, три-*n*-пропилалюминий, триизопропилалюминий, три(2-пропил-3-метилбутил)алюминий, три(2-изопропил-3-метилбутил)алюминий, три-*n*-бутилалюминий, триизобутилалюминий (TIBA), три-трет-бутилалюминий, три(2-изобутил-3-метилпентил)алюминий, три(2,3,3-триметилпентил)алюминий, три(2,3,3-триметилгексил)алюминий, три(2-этил-3,3-диметилбутил)алюминий, три(2-этил-3,3-диметилпентил)алюминий, три(2-изопропил-3,3-диметилбутил)алюминий, три(2-триметилсилилпропил)алюминий, три(2-метил-3-фенилбутил)алюминий, три(2-этил-3-фенилбутил)алюминий, три(2,3-диметил-3-фенилбутил)алюминий, три(2-фенилпропил)алюминий, три[2-(4-фторфенил)пропил]алюминий, три[2-(4-хлорфенил)пропил]алюминий, три[2-(3-изопропилфенил-три(2-фенилбутил)алюминий, три(3-метил-2-фенилбутил)алюминий, три(2-фенилпентил)алюминий, три[2-(пентафторфенил)пропил]алюминий, три(2,2-дифенилэтил)алюминий, три(2-фенилметилпропил)алюминий, трипентилалюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминий, диэтилалюминийгидрид, ди-*n*-пропилалюминийгидрид, ди-*n*-бутилалюминийгидрид, диизобутилалюминийгидрид (DIBAN), ди-гексилалюминийгидрид, диизогексилалюминийгидрид, диоктилалюминийгидрид, диизооктилалюминийгидрид, этилалюминийдигидрид, *n*-пропилалюминийдигидрид, изобутилалюминийдигидрид, диэтилалюминийхлорид (DEAC), моноэтилалюминийдихлорид (EADC), диметилалюминийхлорид, диизобутилалюминийхлорид, изобутилалюминийдихлорид, этилалюминий-сесквихлорид (EASC), а также соответствующие соединения, где один из углеводородных заместителей замещен атомом водорода, и один или два из углеводородных заместителей замещены изобутильной группой. Особенно предпочтительны диэтилалюминийхлорид (DEAC), моноэтилалюминийдихлорид (EADC), этилалюминий-сесквихлорид (EASC).

Предпочтительно при образовании каталитической системы для (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением соединения алкилалюминия, имеющие общую формулу (III), могут быть приведены в контакт с оксоазотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I) или (II), в таких пропорциях, что молярное соотношение между алюминием, содержащимся в соединениях алкилалюминия, имеющих общую формулу (III), и железом, содержащимся в оксоазотсодержащем комплексе железа, имеющим общую формулу (I) или (II), может находиться в интервале от 5 до 5000, предпочтительно от 10 до 1000. Последовательность, с которой оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), и соединения алкилалюминия, имеющие общую формулу (III), приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

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

В соответствии с особенно предпочтительным воплощением указанные органические кислородсодержащие соединения (b_2) могут быть выбраны из алюмоксанов, имеющих общую формулу (IV)



где R_6 , R_7 и R_8 , одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, атом галогена, такой 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 атомом кремния или германия; и p представляет собой целое число в интервале от 0 до 1000.

Как известно, алюмоксаны представляют собой соединения, содержащие связи Al-O-Al с переменным отношением O/Al, которые можно получить в соответствии со способами, известными из предшествующего уровня техники, например, путем взаимодействия в контролируемых условиях алкилалюминия

или алкилалюминийгалогенида с водой или с другими соединениями, содержащими определенные количества доступной воды, как, например, в случае взаимодействия триметилалюминия с гексагидратом сульфата алюминия, пентагидратом сульфата меди или пентагидратом сульфата железа.

Указанные алюмоксаны и, в частности, метилалюмоксан (МАО) представляют собой соединения, которые могут быть получены с помощью известных металлоорганических реакций, например, путем добавления триметилалюминия к суспензии гидрата сульфата алюминия.

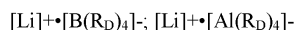
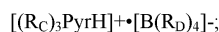
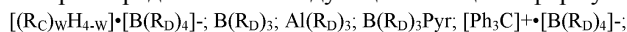
Предпочтительно, что для образования каталитической системы для (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением, алюмоксаны, имеющие общую формулу (IV), могут быть приведены в контакт с оксоазотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I) или (II), в таких пропорциях, что молярное соотношение между алюминием (Al), содержащимся в алюмоксане, имеющим общую формулу (IV), и железом, содержащимся в оксоазотсодержащем комплексе железа, имеющим общую формулу (I) или (II), может находиться в интервале от 10 до 10000, предпочтительно от 100 до 5000. Последовательность, с которой оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), и алюмоксан, имеющий общую формулу (IV), приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

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

Конкретными примерами алюмоксанов, имеющих общую формулу (IV), которые особенно полезны для целей настоящего изобретения, являются следующие алюмоксаны: метилалюмоксан (МАО), этилалюмоксан, н-бутилалюмоксан, тетра-изобутилалюмоксан (ТІВАО), трет-бутилалюмоксан, тетра-(2,4,4-триметилпентил)алюмоксан (ТІОАО), тетра-(2,3-диметилбутил)алюмоксан (ТДМВАО), тетра-(2,3,3-триметилбутил)алюмоксан (ТТМВАО). Особенно предпочтительным является метилалюмоксан (МАО).

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

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанные соединения или смеси соединений (b₃) могут быть выбраны из органических соединений алюминия и особенно бора, например из соединений, которые представлены следующими общими формулами:



где w представляет собой целое число от 0 до 3, каждая группа R_C независимо представляет собой алкильную группу или арильную группу, имеющие от 1 до 10 атомов углерода, и каждая группа R_D независимо представляет собой арильную группу частично или полностью, предпочтительно полностью фторированную, имеющую от 6 до 20 атомов углерода, Pyr представляет собой пиррольный радикал, возможно замещенный.

Предпочтительно для образования каталитической системы для (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением соединения или смеси соединений (b₃) могут быть приведены в контакт с азотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I) или (II), в таких пропорциях, что молярное соотношение между металлом (M'), содержащимся в соединениях или смесях соединений (b₃), и железом, содержащимся в азотсодержащем комплексе железа, имеющим общую формулу (I) или (II), находится в интервале от 0,1 до 15, предпочтительно от 0,5 до 10, более предпочтительно от 1 до 6. Последовательность, с которой азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), и соединение или смесь соединений (b₃) приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

Указанные соединения или смеси соединений (b₃), особенно в случае, когда X₁ и X₂ в азотсодержащем комплексе железа, имеющим общую формулу (I) или (II), отличаются от алкила, должны быть использованы в комбинации с алюмоксаном, имеющим общую формулу (IV), таким как метилалюмоксан (МАО), или предпочтительно с алкилалюминием, имеющим общую формулу (III), более предпочтительно с триалкилалюминием, имеющим от 1 до 8 атомов углерода в каждом алкильном остатке, таким как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий (ТІВА).

Примеры методологий, обычно используемых для образования каталитической системы для (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением, в случае использования соединений или смесей соединений (b₃), качественно схематизированы в приведенном ниже списке, что однако не ограничивает общий объем настоящего изобретения:

(m₁) контакт азотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I) или (II), где по меньшей мере один из X₁ и X₂ представляет собой алкильную группу по меньшей мере с одним соединением или смесью соединений (b₃), катион которых способен взаимодействовать с указанной алкильной

группой с образованием нейтрального соединения, а анион является объемным, некоординирующим и способным делокализовывать отрицательный заряд;

(m₂) взаимодействие азотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I) или (II), по меньшей мере, с алкилалюминием, имеющим общую формулу (III), предпочтительно триалкилалюминием, используемым в избытке при молярном соотношении от 10/1 до 300/1, с последующим взаимодействием с сильной кислотой Льюиса, такой как трис-(пентафторфенил)бор [соединение (b₃)], взятой почти в стехиометрическом количестве или в небольшом избытке по отношению к железу (Fe);

(m₃) контакт и взаимодействие азотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I) или (II), используемого в избытке при молярном соотношении от 10/1 до 1000/1, предпочтительно от 100/1 до 500/1, по меньшей мере, с триалкилалюминием или алкилалюминийгалогенидом, который может быть представлен формулой $\text{AlR}^m_m\text{Z}_{3-m}$, где R^m представляет собой C₁-C₈ алкильную группу, линейную или разветвленную, или их смесью, Z представляет собой галоген, предпочтительно хлор или бром, и m представляет собой десятичное число от 1 до 3, с последующим добавлением к полученной таким образом композиции по меньшей мере одного соединения или смеси соединений (b₃) в таких количествах, что соотношение между указанным соединением или смесью соединений (b₃) или алюминием, содержащимся в указанном соединении или смеси соединений (b₃), и железом, содержащимся в азотсодержащем комплексе железа, имеющем общую формулу (I) или (II), находится в интервале от 0,1 до 15, предпочтительно в интервале от 1 до 6.

Примеры соединений или смесей соединений (b₃), способных образовывать ионную каталитическую систему путем взаимодействия с азотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I) или (II) в соответствии с настоящим изобретением, описаны, хотя и со ссылкой на образование ионных металлоценовых комплексов, в следующих публикациях, содержание которых включено здесь для справочных целей:

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

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

европейские патентные заявки EP 277003, EP 495375, EP 520732, EP 427697, EP 421659, EP 418044;

международные патентные заявки WO 92/00333, WO 92/05208.

Конкретными примерами соединений или смесей соединений (b₃), особенно пригодными для целей настоящего изобретения, являются следующие вещества: трибутиламмоний-тетракис-пентафторфенил-борат, трибутиламмоний-тетракис-пентафторфенил-алюминат, трибутиламмоний-тетракис-[(3,5-ди(трифторфенил)]борат, трибутиламмоний-тетракис-(4-фторфенил)борат, N,N-диметилбензиламмоний-тетракис-пентафторфенил-борат, N,N-диметилгексиламмоний-тетракис-пентафторфенил-борат, N,N-диметиланилиний-тетракис-(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний-тетракис-(пентафторфенил)алюминат, ди(пропил)аммоний-тетракис-(пентафторфенил)борат, ди(циклогексил)аммоний-тетракис-(пентафторфенил)борат, трифенилкарбениний-тетракис-(пентафторфенил)борат, трифенилкарбениний-тетракис-(пентафторфенил)алюминат, трис(пентафторфенил)боран, трис-(пентафторфенил)алюминат или их смеси. Предпочтительными являются тетракис-пентафторфенил-бораты.

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

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

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

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

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

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

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

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу (со)полимеризации сопряженных диенов, отличающемуся тем, что в нем используют указанную каталитическую систему.

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

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

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

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

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

Как правило, концентрация сопряженного диена, который подлежит (со)полимеризации в указанном растворителе для (со)полимеризации, составляет от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 20 мас.% по отношению к общей массе смеси, состоящей из сопряженного диена и инертного органического растворителя.

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

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

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

Как было упомянуто выше, указанная процедура позволяет получать (со)полимеры сопряженных диенов, такие как полибутадиен, полиизопрен, в частности полибутадиен, линейный или разветвленный, со смешанной структурой, в частности полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис- и 1,2-единиц (т.е. содержание 1,4-цис- и 1,2-единиц составляет $> 90\%$, предпочтительно равно 100%) и полиизопрен с преобладающим содержанием 1,4-цис- и 3,4-единиц (т.е. содержание 1,4-цис- и 3,4-единиц составляет $\geq 90\%$, предпочтительно равно 100%).

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

Примеры

Реагенты и материалы.

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

железный порошок (Fe) (Aldrich): чистота 99% , используют как таковой;

трихлорид железа (FeCl_3) (Aldrich): чистота $99,9\%$, используют как таковой;

дихлорид железа (FeCl_2) (Aldrich): чистота 97% , используют как таковой;

тетрагидрофуран (ТГФ) (Aldrich): используют как таковой;

комплекс дихлорид железа:тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$] (Aldrich): получен из железного порошка (Fe) и трихлорида железа (FeCl_3) в нагретом тетрагидрофуране (THF) согласно способу, указанному Calderazzo F. et al., в "Comptes Rendus Academie des Sciences" (1999), t. 2, Serie II c, p. 311-319;

тетрагидрат дихлорида железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich): чистота 98% , используют как таковой;

метилалюмоксан (MAO) (10%-ный по массе раствор в толуоле) (Crompton): используют как таковой;

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

бензол (Aldrich): чистота $\geq 99,9\%$, перегоняют над натрием (Na) в инертной атмосфере;

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

хлороводородная кислота, 37%-ный водный раствор (Aldrich): используют как таковой;

о-толуидин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;

п-толуидин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;

2,6-ди-изопропиланилин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;

этиловый эфир (Aldrich): чистота $\geq 99\%$, перегоняют над натрием (Na) в инертной атмосфере;

2,4,6-триметиланилин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;

н-бутиллитий (Aldrich): 2,5 М раствор в гексане;

дихлорметан (CH_2Cl_2) (Acros): чистота $\geq 99,9\%$, используют как таковой;

Celite® 545 (Aldrich): используют как таковой;

гексан (Aldrich): чистота $\geq 99\%$, перегоняют над натрием (Na) в инертной атмосфере;

гептан (Aldrich): чистота $\geq 99\%$, перегоняют над натрием (Na) в инертной атмосфере;

метанол (Carlo Erba, RPE): используют как таковой;

толуол (Aldrich): чистота $> 99,5\%$, перегоняют над натрием (Na) в инертной атмосфере;

1,3-бутадиен (Air Liquide): чистота $\geq 99,5\%$, выпаривают из контейнера перед каждым использованием, высушивают, пропуская его через насадочную колонку с молекулярным ситом, и конденсируют внутри реактора, который предварительно охлаждают до -20°C ;

изопрен (Aldrich): чистота $\geq 99\%$, кипятят с обратным холодильником над гидридом кальция в течение 2 ч, затем перегоняют "из ловушки-в ловушку" и хранят в атмосфере азота при 4°C ;

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

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

азотная кислота (HNO_3) (70%-ный водный раствор) (Aldrich): используют как таковую;

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

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

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

гексаметилдисилоксан (HMDS) (Acros): используют как таковой;

дейтерированный хлороформ (CDCl_3) (Acros): используют как таковой;

тетраметилдисилоксан (TMDS) (Acros): используют как таковой.

Использованные способы анализа и способы классификации приведены ниже.

Элементный анализ.

а) Определение содержания железа (Fe).

Массовое содержание железа (Fe) в оксоазотсодержащих комплексах железа, объектах по настоящему изобретению, определяли следующим образом: поместили точно взвешенную аликвоту образца,

работая в сухом боксе в токе азота, приблизительно в количестве от 30 до 50 мг в платиновый тигель объемом около 30 мл вместе со смесью, состоящей из 1 мл 40% фтористоводородной кислоты (HF), 0,25 мл 96% серной кислоты (H_2SO_4) и 1 мл 70% азотной кислоты (HNO_3). Затем тигель нагрели на плите, повышая температуру до появления белых паров серной кислоты (около 200°C). Полученную смесь охладили до комнатной температуры (20-25°C), добавили 1 мл 70% азотной кислоты (HNO_3) и затем снова нагрели до появления паров. После того, как последовательность была повторена дважды, получился прозрачный, почти бесцветный раствор. Затем после охлаждения добавили 1 мл 70% азотной кислоты (HNO_3) и приблизительно 15 мл воды, и температуру повысили до 80°C в течение приблизительно 30 мин. Образец, полученный таким образом, разбавили водой чистоты MilliQ до массы около 50 г, точно его взвесили, чтобы получить раствор для проведения инструментального аналитического определения с помощью спектрометра Thermo Optek IRIS Advantage Duo ICP-OES (плазма с оптическим детектированием) по сравнению с растворами известной концентрации. Для этой цели для каждого анализируемого вещества была построена калибровочная кривая в диапазоне от 0 до 10 ч./млн путем измерения параметров растворов с известным содержанием, полученных путем разбавления по массе сертифицированных растворов.

Раствор образца, приготовленный, как указано выше, снова разбавили по массе таким образом, чтобы получить концентрации, близкие к концентрациям в контрольных растворах, до проведения спектрофотометрического детектирования. Все образцы были приготовлены в двух экземплярах. Результаты считались приемлемыми, если отдельные результаты повторных испытаний отличались не более чем на 2% относительно их средней величины.

б) Определение содержания хлора.

С этой целью образцы оксоазотсодержащих комплексов железа, объектов по настоящему изобретению, в количестве 30-50 мг точно взвесили в стеклянных стаканах объемом 100 мл в сухом боксе в токе азота. Добавили 2 г карбоната натрия (Na_2CO_3) и вне сухого бокса добавили 50 мл воды чистоты MilliQ. Смесь на плите довели до кипения и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение примерно 30 мин. Смесь оставили охлаждаться, добавили разбавленную 1:5 серную кислоту (H_2SO_4) до кислой реакции, и титрование проводили 0,1н. раствором нитрата серебра ($AgNO_3$) с помощью потенциометрического титратора.

в) Определение содержания углерода, водорода и азота.

Углерод, водород и азот в оксоазотсодержащих комплексах железа, объектах по настоящему изобретению, как в лигандах, используемых для целей настоящего изобретения, определяли, используя автоматический анализатор Carlo Erba model 1106.

^{13}C -ЯМР и 1H -ЯМР.

Спектры ^{13}C -ЯМР и 1H -ЯМР регистрировали с помощью спектрометра ядерного магнитного резонанса Bruker Avance 400 с использованием дейтерированного тетрахлорэтилена ($C_2D_2Cl_4$) при 103°C и гексаметилдисилоксана (HDMS) в качестве внутреннего стандарта или с использованием дейтерированного хлороформа ($CDCl_3$) при 25°C и тетраметилсилана (TMS) в качестве внутреннего стандарта. Для этой цели использовали растворы полимеров с концентрацией 10 мас.% по отношению к общей массе раствора полимера.

Микроструктуру полимеров (т.е. процентные содержания 1,4-цис, 1,4-транс и 1,2-единицы для полибутадиена и процентные содержания 1,4-цис, 1,4-транс и 3,4-единицы для полиизопрена) определяли анализом вышеприведенных спектров на основе данных, представленных в литературе: Mochel V. D. "Journal of Polymer Science PartA-1: Polymer Chemistry" (1972), vol. 10, issue 4, pp. 1009-1018 для полибутадиена и Sato H. et al. "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1979), vol. 17, issue 11, pp. 3551-3558 для полиизопрена.

Фурье ИК-спектр (твердотельное, UATR устройство).

Фурье ИК-спектры (твердотельное, UATR устройство) регистрировали с помощью спектрофотометра Bruker IFS 48, оборудованного горизонтальной ATR-приставкой Thermo Spectra-Tech. Участок, куда помещают образцы для анализа, представляет собой устройство Fresnel ATR (Shelton, CT, USA), в котором используют кристаллы селенида циркония ($ZnSe$) с углом падения 45° в горизонтальном направлении.

Фурье ИК-спектры (твердотельное, UATR устройство) оксоазотсодержащих комплексов железа, объектов по настоящему изобретению, были получены путем введения анализируемых образцов оксоазотсодержащих комплексов железа в указанный участок.

ИК-спектры.

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

ИК (Фурье ИК)-спектры лигандов, используемых для целей настоящего изобретения, были получены путем диспергирования анализируемого лиганда в безводном бромиде калия (KBr) (диски KBr) или в растворе Нуйола.

ИК (Фурье ИК)-спектры полимеров были получены из полимерных пленок на таблетках из бромида

калия (KBr), причем указанные пленки получают осаждением из раствора анализируемого полимера в горячем 1,2-дихлорбензоле. Концентрации анализируемых растворов полимера составляли 10 мас.% относительно общей массы раствора полимера.

Определение молекулярной массы.

Молекулярную массу (MW) полученных полимеров определяли методом ГПХ ("гель-проникающая хроматография"), с использованием системы Waters® Alliance® GPC/V 2000 от Waters Corporation, в которой используют две линии обнаружения: "показатель преломления" (R1) и "вискозиметр", работая при следующих условиях:

две колонки PLgel Mixed-B;

растворитель-элюент: о-дихлорбензол (Aldrich);

скорость потока: 0,8 мл/мин;

температура: 145°C;

расчет молекулярной массы: универсальный способ калибровки.

Приведены среднемассовая молекулярная масса (M_w) и индекс полидисперсности (PDI), соответствующий соотношению M_w/M_n (M_n = среднечисловая молекулярная масса).

Масс-спектры.

Масс-спектры лигандов, используемые для целей настоящего изобретения, регистрировали с помощью одноквадрупольного масс-спектрометра Trace DSQ (Thermo ISQ) в режиме электронной ионизации (режим EI), работая в следующих условиях:

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

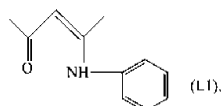
температура источника: 250°C;

температура передающей линии: 300°C;

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

газ-носитель: гелий (He) с постоянным потоком, равным 1 мл/мин.

Пример 1. Синтез лиганда, имеющего формулу (L1)



5 г (50 ммоль) 2,4-пентандиона, 100 мл бензола, несколько капель соляной кислоты и 4,66 г (50 ммоль) анилина поместили в колбу на 500 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка для азеотропного удаления воды. Полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали через пористую мембрану, и полученный фильтрат упарили в вакууме с образованием твердого продукта. Полученный таким образом твердый продукт растворили в диэтиловом эфире (40 мл) и поместили в морозильную камеру на 24 ч, получив осадок, который отфильтровали и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 7 г бесцветного кристаллического продукта (выход = 80%), имеющего формулу (L1).

Элементный анализ [найденно (вычислено для $C_{11}H_{13}NO$): C: 75,20% (75,40%); H: 7,50% (7,48%); N: 8,00% (7,99%).

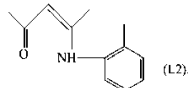
Молекулярная масса (MW): 175,23.

Фурье-ИК (твердотельное UATR устройство): 1590 cm^{-1} ; 1571 cm^{-1} .

1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ м.д.): 12,49 (с, 1H NH), 8,27 (д, 1H PyH), 7,34-7,28 (м, 2H ArH), 7,19-7,15 (м, 1H ArH), 7,10-7,08 (м, 2H ArH), 5,18 (с, 1H CH), 2,09 (с, 3H CH_3), 1,97 (с, 3H CH_3).

ГХ-МС: $M^+ = m/z$ 175.

Пример 2. Синтез лиганда, имеющего формулу (L2)



30 г (300 ммоль) 2,4-пентандиона, 300 мл бензола, несколько капель соляной кислоты и 32,1 г (300 ммоль) о-толуидина поместили в колбу на 500 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка для азеотропного удаления воды. Полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали через пористую мембрану, и полученный фильтрат упарили в вакууме с образованием твердого продукта. Полученный таким образом твердый продукт растворили в диэтиловом эфире (100 мл) и поместили в морозильную камеру на 24 ч, получив осадок, который отфильтровали и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 35 г бесцветного кристаллического продукта (выход = 61%), имеющего формулу (L2).

Элементный анализ [найденно (вычислено для $C_{12}H_{15}NO$): C: 76,18% (76,16%); H: 7,97% (7,99%); N: 7,37% (7,40%).

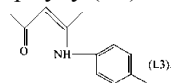
Молекулярная масса (MW): 189,26.

Фурье-ИК (твердотельное UATR устройство): 1595 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} .

^1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ м.д.): 1,87 (с, 3H CH_3CN), 2,11 (с, 3H CH_3CO), 2,28 (с, 3H $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$), 5,20 (с, 1H CH), 7,06-7,23 (с, 4H C_6H_4), 12,35 (с, 1H NH).

ГХ-МС: $\text{M}^+ = m/z$ 189.

Пример 3. Синтез лиганда, имеющего формулу (L3)



5 г (50 ммоль) 2,4-пентандиона, 75 мл бензола, несколько капель соляной кислоты и 5,35 г (50 ммоль) п-толуидина поместили в колбу на 500 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка для азеотропного удаления воды. Полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали через пористую мембрану, и полученный фильтрат упарили в вакууме с образованием твердого продукта. Полученный таким образом твердый продукт растворили в диэтиловом эфире (10 мл) и поместили в морозильную камеру на 24 ч, получив осадок, который отфильтровали и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 5,7 г бесцветного кристаллического продукта (выход = 60%), имеющего формулу (L3).

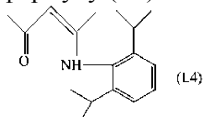
Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$):] C: 76,13% (76,16%); H: 7,87% (7,99%); N: 7,36% (7,40%).

Молекулярная масса (MW): 189,26.

Фурье-ИК (KBr): 1609 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} .

^1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ м.д.): 1,93 (с, 3H CH_3CN), 2,05 (с, 3H CH_3CO), 2,31 (с, 3H CH_3), 5,15 (с, 1H CH), 6,98 (д, 2H Ph), 7,13 (д, 2H Ph), 12,38 (с, 1H NH). ГХ-МС: $\text{M}^+ = m/z$ 189.

Пример 4. Синтез лиганда, имеющего формулу (L4).



5 г (50 ммоль) 2,4-пентандиона, 75 мл бензола, несколько капель соляной кислоты и 8,9 г (50 ммоль) 2,6-ди-изопропиланилина поместили в колбу на 500 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка для азеотропного удаления воды. Полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 24 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры, отфильтровали через пористую мембрану, и полученный фильтрат упарили в вакууме с образованием твердого продукта. Полученный таким образом твердый продукт растворили в диэтиловом эфире (10 мл) и поместили в морозильную камеру на 24 ч, получив осадок, который отфильтровали и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 6,5 г бесцветного кристаллического продукта (выход = 50%), имеющего формулу (L4).

Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}$):] C: 78,60% (78,72%); H: 9,60% (9,71%); N: 5,32% (5,40%).

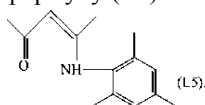
Молекулярная масса (MW): 259,39.

Фурье-ИК (KBr): 1606 cm^{-1} , 1567 cm^{-1} .

^1H -ЯМР (CDCl_3 , δ м.д.): 1,11 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,18 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,60 (с, 3H CH_3CN), 2,10 (с, 3H CH_3CO), 3,00 (септ., 2H, CHMe_2), 5,19 (с, 1H CHCO), 7,12-7,28 (м, 3H, Ar), 12,05 (с, 1H NH).

ГХ-МС: $\text{M}^+ = m/z$ 259.

Пример 5. Синтез лиганда, имеющего формулу (L5)



5 г (50 ммоль) 2,4-пентандиона, 100 мл бензола, несколько капель муравьиной кислоты и 6,76 г (50 ммоль) 2,4,6-триметиланилина поместили в реакционную колбу объемом 500 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка для азеотропного удаления воды. Полученную смесь кипятили в течение 24 ч. Смесь затем охладили до комнатной температуры, отфильтровали через пористую мембрану, и полученный фильтрат упарили в вакууме с образованием твердого продукта. Указанный твердый продукт растворили в диэтиловом эфире (10 мл) и этот раствор поместили в морозильную камеру на 24 ч. В результате чего образовался осадок. Полученный осадок отфильтровали и высушили в вакууме при комнатной температуре. В результате чего получили 4,8 г желтоватого продукта (выход = 44%), имеющего формулу (L5).

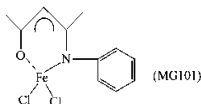
Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$):] C: 77,40% (77,38%); H: 9,00% (8,81%); N: 6,32% (6,45%).

Молекулярная масса (MW): 217,31.

Фурье-ИК (твердотельное ATR устройство): 1606 cm^{-1} , 1567 cm^{-1} .

^1H -ЯМР (CD_2Cl_2 , δ м.д.): 1,6 (с, 3H CH_3CN), 2,05 (с, 3H CH_3CO), 2,18 (с, 6H 2- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$), 2,28 (с, 3H 4- $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$), 5,21 (с, 1H CH), 6,92 (с, 2H C_6H_2), 11,82 (с, 1H NH).

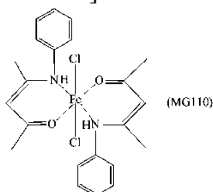
ГХ-МС: $\text{M}^+ = m/z$ 217.

Пример 6. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L1})$ [образец MG101]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L1) (250 мг, 1,43 ммоль) и полученного, как описано в примере 1, добавили раствор *n*-бутиллития (2,5 М в гексане, 0,6 мл, 1,43 ммоль) в гексане (40 мл), поддерживая температуру при -40°C : полученный раствор оставили медленно нагреваться до комнатной температуры и поддерживали при указанной температуре при перемешивании в течение примерно 4 ч. Затем добавили трихлорид железа (FeCl_3) (232 мг, 1,43 ммоль, молярное отношение $\text{L1/Fe} = 1$): полученную коричневую суспензию оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение примерно 5 ч. Растворитель затем удалили в вакууме при комнатной температуре и полученный остаток суспендировали в дихлорметане (CH_2Cl_2) (20 мл). Полученную суспензию отфильтровали через Celite® 545 и полученный раствор сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 275 мг твердого вещества темно-коричневого цвета, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L1})$, что равно 64%-ной конверсии по отношению к исходному трихлориду железа (FeCl_3).

Элементный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{FeNO}$): C: 43,45% (43,89%); H: 4,31% (4,02%); N: 4,48% (4,65%); Cl: 22,99% (23,56%); Fe: 17,95% (18,55%).

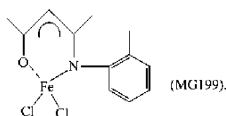
На фиг. 1 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L1})$.

Пример 7. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L1})_2$ [образец MG110]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L1) (353 мг, 2,02 ммоль) и полученного, как описано в примере 1, добавили комплекс дихлорид железа:тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$] (237 мг, 1,01 ммоль, молярное отношение $\text{L1/Fe} = 2$), в тетрагидрофуране (ТГФ) (40 мл): полученную интенсивно оранжевого цвета смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Растворитель затем удалили в вакууме и полученный остаток сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 450 мг оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L1})_2$, что равно 93%-ной конверсии по отношению к исходному комплексу дихлорид железа:тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$].

Элементный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{O}_2$): C 55,95% (55,37%); H: 5,01% (5,49%); N: 5,48% (5,87%); Cl: 15,01% (14,85%); Fe: 11,25% (11,70%).

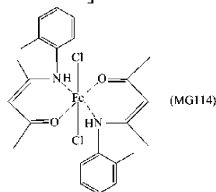
На фиг. 2 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L1})_2$.

Пример 8. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L2})$ [образец MG199]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L2) (215 мг, 1,14 ммоль) и полученного, как описано в примере 2, добавили раствор *n*-бутиллития (2,5 М в гексане, 0,46 мл, 1,14 ммоль), в гексане (30 мл), поддерживая температуру при -40°C : полученный раствор оставили медленно нагреваться до комнатной температуры и поддерживали при указанной температуре при перемешивании в течение примерно 4 ч. Затем добавили трихлорид железа (FeCl_3) (185 мг, 1,14 ммоль, молярное отношение $\text{L2/Fe} = 1$): полученную коричневую суспензию оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение примерно 5 ч. Растворитель затем удалили в вакууме при комнатной температуре и полученный остаток суспендировали в дихлорметане (CH_2Cl_2) (20 мл). Полученную суспензию отфильтровали через Celite® 545 и полученный раствор сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 224 мг твердого продукта фиолетового цвета, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L2})$, что равно 62%-ной конверсии по отношению к исходному трихлориду железа (FeCl_3).

Элементный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{FeNO}$): C: 45,05% (45,75%); H: 4,03% (4,48%); N: 4,12% (4,45%); Cl: 22,00% (22,51%); Fe: 17,54% (17,73%).

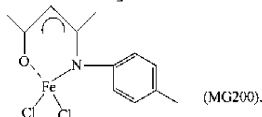
На фиг. 3 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L2})$.

Пример 9. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L2})_2$ [образец MG114]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L2) (353 мг, 2,02 ммоль) и полученного, как описано в примере 2, добавили дихлорид железа тетрагидрат ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (638 мг, 3,38 ммоль, молярное отношение $\text{L2/Fe} = 2$), в тетрагидрофуране (ТГФ) (40 мл): полученную интенсивно оранжевого цвета смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Растворитель затем удалили в вакууме и полученный остаток сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 700 мг оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L2})_2$, что равно 93%-ной конверсии по отношению к исходному дихлориду железа тетрагидрату ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Элементный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{O}_2$): C: 56,95% (57,05%); H: 5,51% (5,98%); N: 5,48% (5,54%); Cl: 14,51% (14,03%); Fe: 11,95% (11,05%).

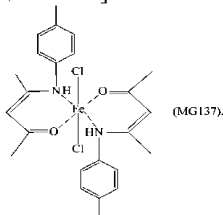
На фиг. 4 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L2})_2$.

Пример 10. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L3})$ [образец MG200]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L3) (208 мг, 1,10 ммоль) и полученного, как описано в примере 3, добавили раствор н-бутиллития (2,5 М в гексане, 0,44 мл, 1,10 ммоль) в гексане (30 мл), поддерживая температуру при -40°C : полученный раствор оставили медленно нагреваться до комнатной температуры и поддерживали при указанной температуре при перемешивании в течение примерно 4 ч. Затем добавили трихлорид железа (FeCl_3) (179 мг, 1,10 ммоль, молярное отношение $\text{L3/Fe} = 1$): полученную коричневую суспензию оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение примерно 5 ч. Растворитель затем удалили в вакууме при комнатной температуре и полученный остаток суспендировали в дихлорметане (CH_2Cl_2) (20 мл). Полученную суспензию отфильтровали через Celite® 545 и полученный раствор сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 184 мг твердого продукта фиолетового цвета, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L3})$, что равно 53%-ной конверсии по отношению к исходному трихлориду железа (FeCl_3).

Элементный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{FeNO}$): C: 44,99% (45,75%); H: 4,31% (4,48%); N: 4,56% (4,45%); Cl: 22,20% (22,51%); Fe: 18,05% (17,73%).

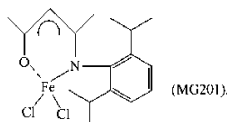
На фиг. 5 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L3})$.

Пример 11. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L3})_3$ [образец MG137]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L3) (135 мг, 0,71 ммоль) и полученного, как описано в примере 3, добавили комплекс дихлорид железа:тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$] (94 мг, 0,36 ммоль, молярное отношение $\text{L3/Fe} = 2$), в тетрагидрофуране (ТГФ) (20 мл): полученную интенсивно оранжевого цвета смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Растворитель затем удалили в вакууме, полученный остаток промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 161 мг оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L3})_2$, что равно 89%-ной конверсии по отношению к исходному комплексу дихлорид железа:тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$].

Элементный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{O}_2$): C: 56,75% (57,05%); H: 5,61% (5,98%); N: 5,75% (5,54%); Cl: 14,81% (14,03%); Fe: 11,55% (11,05%).

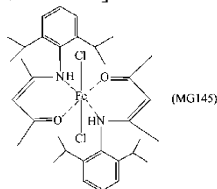
На фиг. 6 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L3})_2$.

Пример 12. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L4})$ [образец MG201]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L4) (180 мг, 0,69 ммоль) и полученного, как описано в примере 4, добавили раствор н-бутиллития (2,5 М в гексане, 0,28 мл, 0,69 ммоль) в гексане (15 мл), поддерживая температуру при -40°C : полученный раствор оставили медленно нагреваться до комнатной температуры и поддерживали при указанной температуре при перемешивании в течение примерно 4 ч. Затем добавили трихлорид железа (FeCl_3) (113 мг, 0,69 ммоль, молярное отношение $\text{L4/Fe} = 1$): полученную коричневую суспензию оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение примерно 5 ч. Растворитель затем удалили в вакууме при комнатной температуре и полученный остаток суспендировали в дихлорметане (CH_2Cl_2) (20 мл). Полученную суспензию отфильтровали через Celite® 545 и полученный раствор сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 205 мг твердого продукта фиолетового цвета, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L4})$, что равно 77%-ной конверсии по отношению к исходному трихлориду железа (FeCl_3).

Элементный анализ [найденно (рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{FeNO}$): C: 52,56% (53,02%); H: 6,00% (6,28%); N: 3,01% (3,64%); Cl: 17,99% (18,41%); Fe: 15,01% (14,50%).

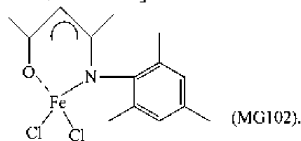
На фиг. 7 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L4})$.

Пример 13. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L4})_2$ [образец MG145]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L4) (296 мг, 1,14 ммоль) и полученного, как описано в примере 4, добавили комплекс дихлорид железа:тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$] (134 мг, 0,57 ммоль, молярное отношение $\text{L4/Fe} = 2$), в тетрагидрофуране (ТГФ) (20 мл): полученную интенсивно оранжевого цвета смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Растворитель затем удалили в вакууме, полученный остаток промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 292 мг оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L4})_2$, что равно 79%-ной конверсии по отношению к исходному комплексу дихлорид железа:тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$].

Элементный анализ [найденно (рассчитано для $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{O}_2$): C: 63,75% (63,26%); H: 7,61% (7,81%); N: 4,75% (4,34%); Cl: 10,21% (10,98%); Fe: 8,15% (8,65%).

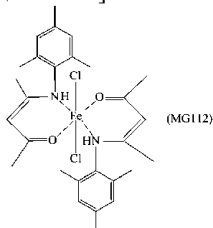
На фиг. 8 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L4})_2$.

Пример 14. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L5})$ [образец MG102]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L5) (298 мг, 1,37 ммоль) и полученного, как описано в примере 5, добавили раствор н-бутиллития (2,5 М в гексане, 0,55 мл, 1,37 ммоль), в гексане (40 мл), поддерживая температуру при -40°C : полученный раствор оставили медленно нагреваться до комнатной температуры и поддерживали при указанной температуре при перемешивании в течение примерно 4 ч. Затем добавили трихлорид железа (FeCl_3) (223 мг, 1,37 ммоль, молярное отношение $\text{L5/Fe} = 1$): полученную коричневую суспензию оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение примерно 5 ч. Растворитель затем удалили в вакууме при комнатной температуре и полученный остаток суспендировали в дихлорметане (CH_2Cl_2) (20 мл). Полученную суспензию отфильтровали через Celite® 545 и полученный раствор сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 383 мг твердого продукта фиолетового цвета, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L5})$, что равно 74%-ной конверсии по отношению к исходному трихлориду железа (FeCl_3).

Элементный анализ [найденно (рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{FeNO}$): C: 49,75% (49,02%); H: 5,61% (5,29%); N: 4,43% (4,08%); Cl: 20,21% (20,67%); Fe: 15,85% (16,28%).

На фиг. 9 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L5})$.

Пример 15. Синтез $\text{FeCl}_2(\text{L5})_2$ [образец MG112]

В колбе на 100 мл к раствору лиганда, имеющего формулу (L5) (571 мг, 2,64 ммоль) и полученного, как описано в примере 5, добавили комплекс дихлорид железа:тетрагидрофуран (1:1,5) $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}]$ (309 мг, 1,32 ммоль, молярное отношение $\text{L5/Fe} = 2$), в тетрагидрофуране (ТГФ) (40 мл): полученную интенсивно оранжевого цвета смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Растворитель затем удалили в вакууме, полученный остаток промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 651 мг оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L5})_2$, что равно 88%-ной конверсии по отношению к исходному комплексу дихлорид железа:тетрагидрофуран (1:1,5) $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}]$.

Элементный анализ [найденно (рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{O}_2$): C: 59,25% (59,91%); H: 6,61% (6,82%); N: 4,78% (4,99%); Cl: 12,21% (12,63%); Fe: 9,25% (9,95%).

На фиг. 10 показан Фурье ИК-спектр (твердотельное UATR устройство) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L5})_2$.

Пример 16 (G1470).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 8,2 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L1})$ (образец MG-101) (1,5 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль, что равно примерно 3,01 мг), полученный, как описано в примере 6. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 3 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,754 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 11 показан Фурье ИК-спектр полученного полибутадиена.

На фиг. 12 показана кривая ГПХ ("Гель-проникающая хроматография") полученного полибутадиена.

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

Пример 17 (G1471).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 7,3 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L1})_2$ (образец MG-110) (2,4 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль, что равно примерно 4,8 мг), полученный, как описано в примере 7. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 3 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 1,4 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 14 показан Фурье ИК-спектр полученного полибутадиена.

На фиг. 15 показана кривая ГПХ ("гель-проникающая хроматография") полученного полибутадиена.

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

Пример 18 (G1474).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 10,45 мл толуола и температуру полученного раствора довели до -50°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (3,15 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,29 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L1})_2$ (образец MG-110) (2,4 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль, что равно примерно 4,8 мг), полученный, как описано в примере 7. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при -50°C в течение 120 мин. Полимериза-

цию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,456 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

Пример 19 (IP 185).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 8,1 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L}2)$ (образец MG-199) (1,6 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,15 мг), полученный, как описано в примере 8. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 120 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,580 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

Пример 20 (IP 180).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 7,2 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L}2)_2$ (образец MG-114) (2,5 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль, что равно примерно 5,05 мг), полученный, как описано в примере 9. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 120 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 1,028 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

Пример 21 (IP 186).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 8,1 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L}3)$ (образец MG-101) (1,6 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,15 мг), полученный, как описано в примере 10. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 120 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,438 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 19 показан Фурье ИК-спектр полученного полибутадиена.

Пример 22 (IP 140).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 7,2 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L}3)_2$ (образец MG-137) (2,5 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль, что равно примерно 5,05 мг), полученный, как описано в примере 11. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 480 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,262 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,4-транс-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

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

Пример 23 (IP 184).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлаж-

денную до -20°C . Затем добавили 7,8 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L4})$ (образец MG-201) (1,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,85 мг), полученный, как описано в примере 12. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 5760 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,331 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,4-транс-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

Пример 24 (IP 141).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 6,5 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L4})_2$ (образец MG-145) (3,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль, что равно примерно 6,46 мг), полученный, как описано в примере 13. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 180 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,561 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,4-транс-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

На фиг. 24 показана кривая ГПХ ("гель-проникающая хроматография") полученного полибутадиена.

Пример 25 (G1472).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 7,98 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L5})$ (образец MG-102) (1,72 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, 1×10^{-5} моль, что равно примерно 3,43 мг), полученный, как описано в примере 14. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 5760 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,290 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,4-транс-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

На фиг. 25 показан Фурье ИК-спектр полученного полибутадиена.

Пример 26 (G1473).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, сконденсировали в пробирку объемом 25 мл, охлажденную до -20°C . Затем добавили 6,89 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 20°C . Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L5})_2$ (образец MG-112) (2,8 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль, что равно примерно 5,6 мг), полученный, как описано в примере 15.

Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 390 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,417 г полибутадиена, имеющего смешанные 1,4-цис-/1,2-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена представлены в табл. 1.

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

На фиг. 27 показаны спектры ^1H -ЯМР (сверху) и ^{13}C -ЯМР (снизу) полученного полибутадиена.

Пример 27 (IP 126).

7,3 мл толуола поместили в пробирку объемом 25 мл и затем 2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г. Затем добавили раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L1})_2$ (образец MG-110) (2,48 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль, что равно примерно 4,8 мг), полученный, как описано в примере 7. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 180 мин. Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель

соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,553 г полиизопрена, имеющего смешанные 1,4-цис-/3,4-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена представлены в табл. 2.

На фиг. 29 показан Фурье ИК-спектр полученного полиизопрена.

Пример 28 (IP143).

6,5 мл толуола поместили в пробирку объемом 25 мл и затем 2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г. Затем добавили раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл, $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), после чего добавили комплекс $\text{FeCl}_2(\text{L4})_2$ (образец MG-145) (3,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл, $1 \cdot 10^{-5}$ моль, что равно примерно 6,4 мг), полученный, как описано в примере 13. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 600 мин.

Полимеризацию затем остановили путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем скоагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), при этом получили 0,502 г полиизопрена, имеющего смешанные 1,4-цис-/3,4-структуры: дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена представлены в табл. 2.

На фиг. 29 показан Фурье ИК-спектр полученного полиизопрена.

Таблица 1

Полимеризация 1,3-бутадиена с помощью каталитических систем, включающих комплексы железа

Пример	Время (мин)	Конверсия (%)	1,4-цис (%)	1,4- транс (%)	1,2 (%)	M_w (г×моль ⁻¹)	M_w/M_n
16	3	53,9	46,6	0	53,4	575000	2,0
17	3	100	44,3	0	55,7	402000	1,9
18	120	32,1	47,5	0	52,5	818000	2,1
19	120	41,4	46,1	0	53,9	560500	2,1
20	120	73,4	49,7	0	50,3	455000	1,8
21	1210	31,3	53,5	0	46,5	492000	2,0
22	480	18,7	51,6	4	44,4	344000	1,9
23	5760	23,6	75,7	4,9	19,4	297500	2,2
24	180	40,1	81,0	6,9	12,1	154500	2,1
25	5760	20,7	80,6	7,1	12,3	283000	2,2
26	390	29,8	80,1	0	19,9	164500	2,1

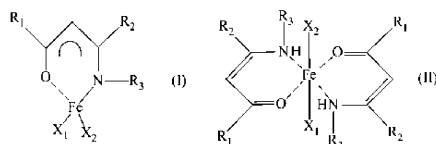
Таблица 2

Полимеризация изопрена с помощью каталитических систем, включающих комплексы железа

Пример	Время (мин)	Конверсия (%)	1,4-цис (%)	1,4- транс (%)	3,4 (%)	M_w (г×моль ⁻¹)	M_w/M_n
27	180	40,7	39,4	0	60,6	175000	2,0
28	600	36,9	33,5	0	66,5	97500	1,9

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II)



где R_1 и R_2 , идентичные или разные, выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп;

R_3 , идентичный или разный, выбран из фенильных групп, необязательно замещенных линейными или разветвленными C_1 - C_{20} алкильными группами;

X_1 и X_2 , идентичные или разные, представляют собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода.

2. Оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), по п. 1,

где R_1 и R_2 , взаимно идентичные, выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных

групп, предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, более предпочтительно представляют собой метильные группы;

R_3 , взаимно идентичный, выбран из фенильных групп, необязательно замещенных линейными или разветвленными C_1-C_{20} алкильными группами, предпочтительно одной или более метильной, этильной, трет-бутильной или изопропильной группами, предпочтительно представляет собой фенильную группу, 2-метилфенил, 4-метилфенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,6-диизопропилфенил;

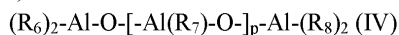
X_1 и X_2 взаимно идентичны и представляют собой атом галогена, предпочтительно хлор.

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

(а) по меньшей мере один оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I) или (II), согласно п.1 или 2;

(б) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из алюмоксанов.

4. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.3, где указанные алюмоксаны имеют общую формулу (IV)



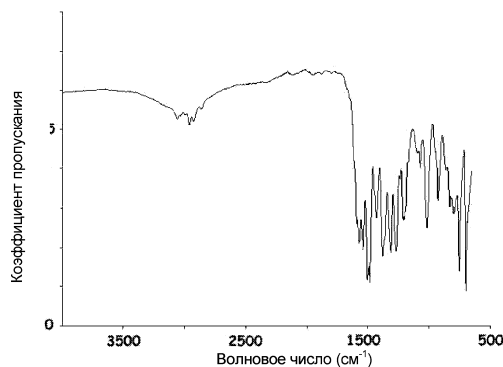
где R_6 , R_7 и R_8 , одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, атом галогена, такой как хлор, бром, йод, фтор; или выбраны из линейных или разветвленных C_1-C_{20} алкильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомом кремния или германия; и p представляет собой целое число в интервале от 0 до 1000.

5. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.4, где указанный алюмоксан представляет собой метилалюмоксан (MAO).

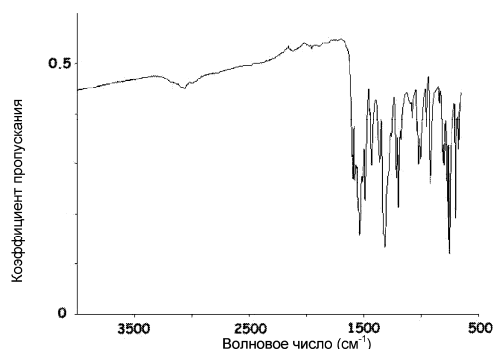
6. Способ (со)полимеризации сопряженных диенов, отличающийся тем, что (со)полимеризацию сопряженных диенов проводят в присутствии каталитической системы по любому из пп.3-5.

7. Способ (со)полимеризации по п.6, где указанные сопряженные диены представляют собой 1,3-бутадиен, изопрен.

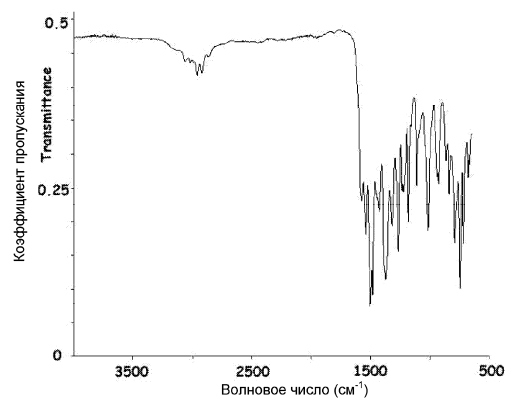
8. Способ полимеризации 1,3-бутадиена или изопрена, отличающийся тем, что полимеризацию 1,3-бутадиена или изопрена проводят в присутствии каталитической системы по любому из пп.3-5.



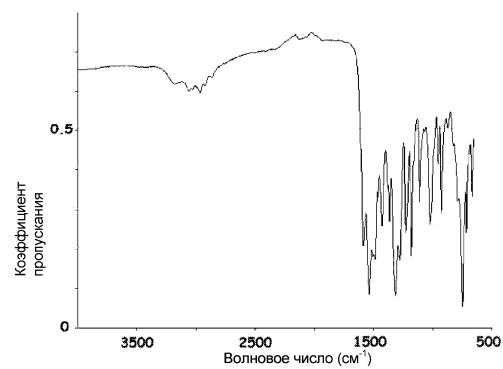
Фиг. 1



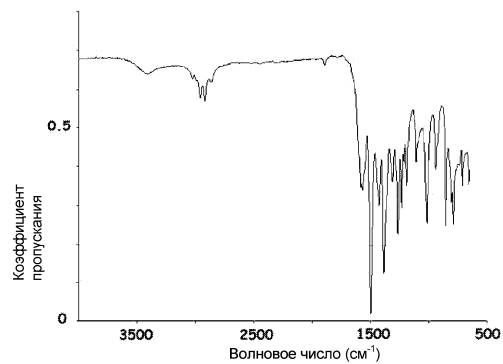
Фиг. 2



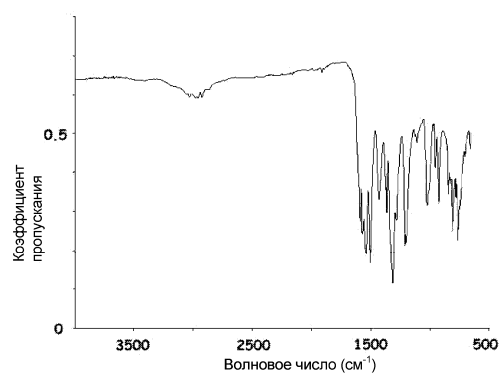
Фиг. 3



Фиг. 4

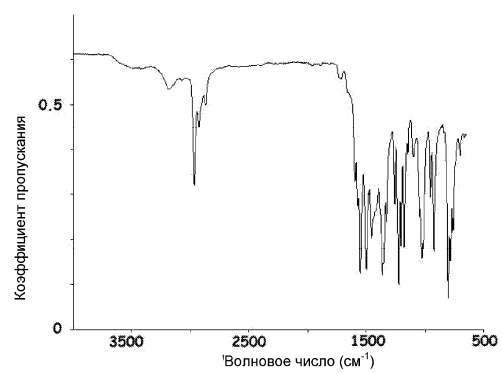


Фиг. 5

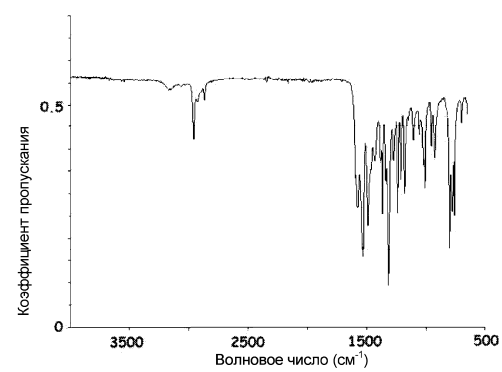


Фиг. 6

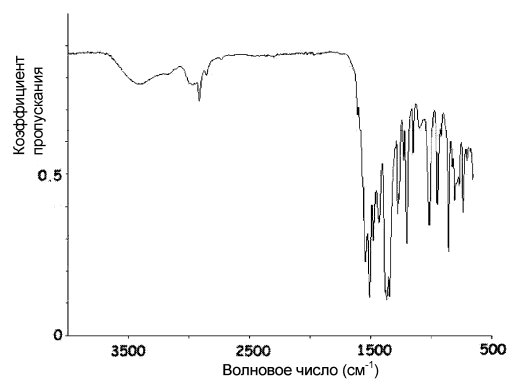
037267



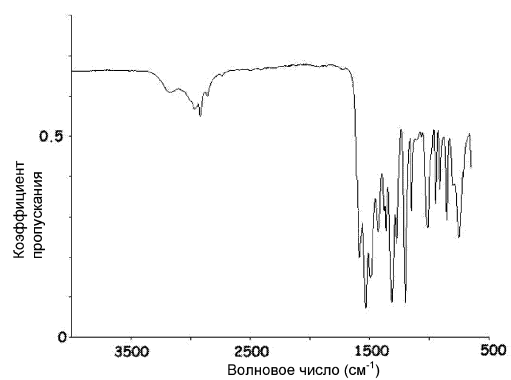
Фиг. 7



Фиг. 8

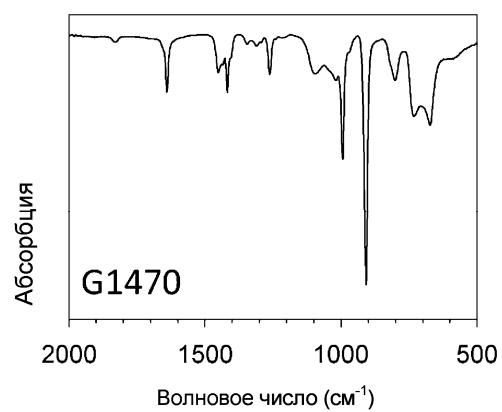


Фиг. 9

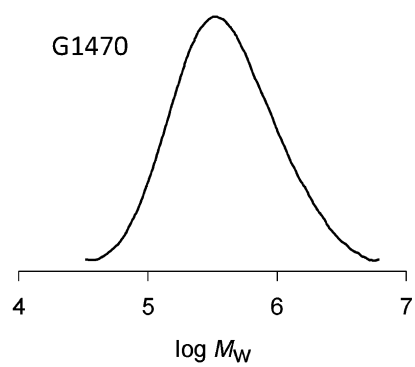


Фиг. 10

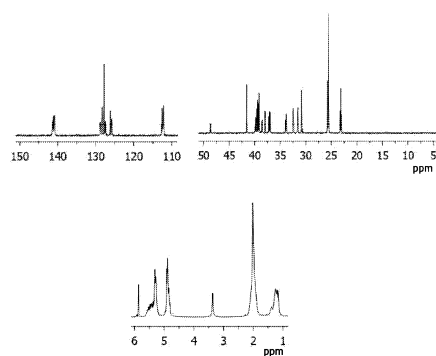
037267



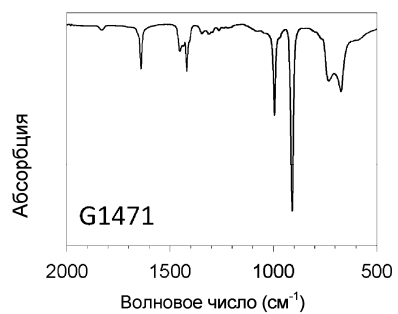
Фиг. 11



Фиг. 12

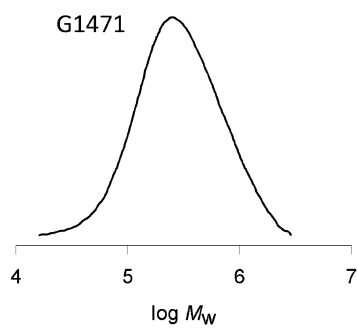


Фиг. 13

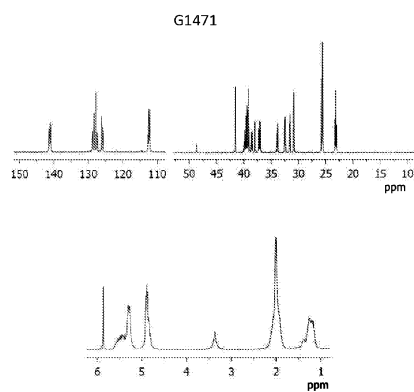


Фиг. 14

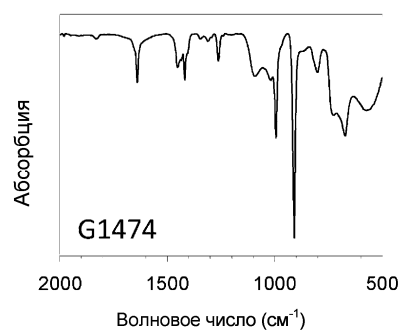
037267



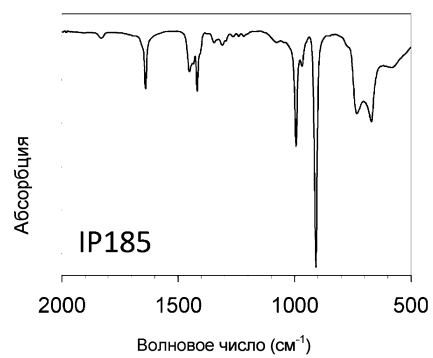
Фиг. 15



Фиг. 16

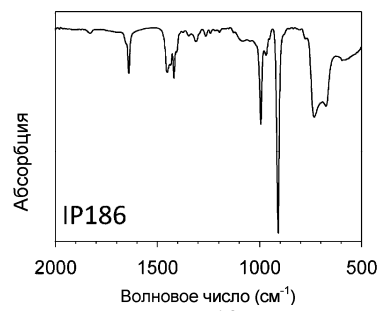


Фиг. 17

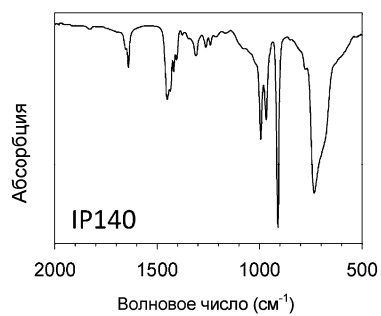


Фиг. 18

037267

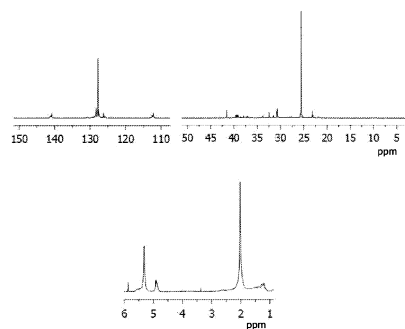


Фиг. 19

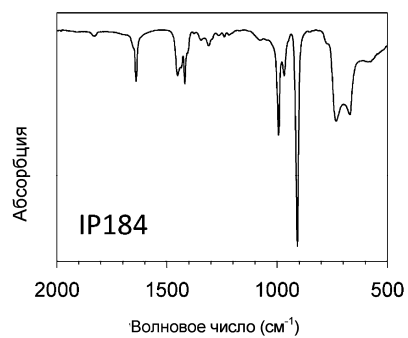


Фиг. 20

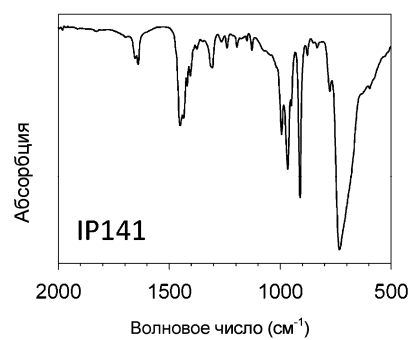
IP140



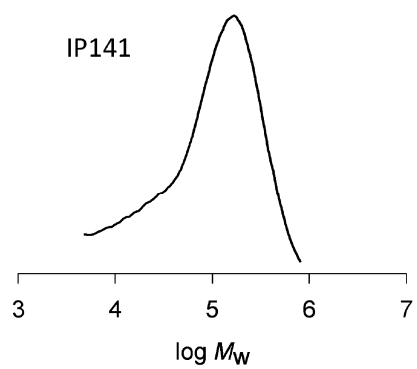
Фиг. 21



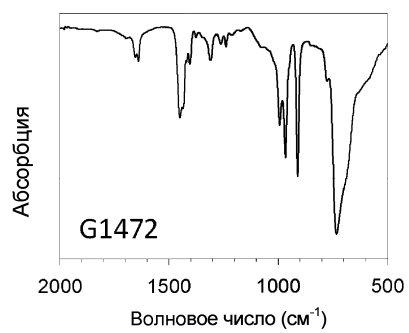
Фиг. 22



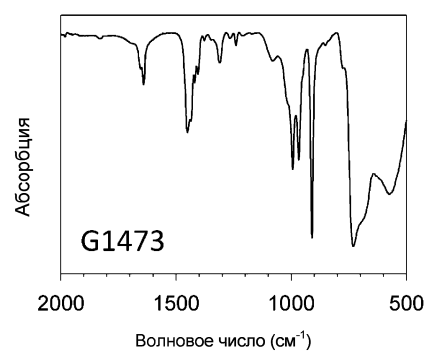
Фиг. 23



Фиг. 24

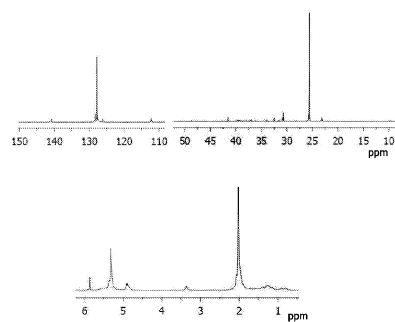


Фиг. 25

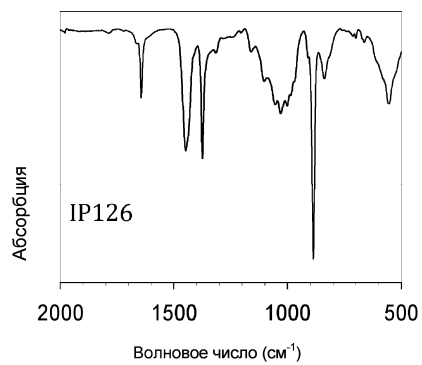


Фиг. 26

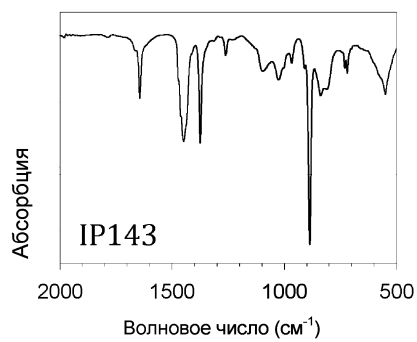
037267



Фиг. 27



Фиг. 28



Фиг. 29

