



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.18

(21) Номер заявки
201890700

(22) Дата подачи заявки
2016.11.10

(51) Int. Cl. *B01J 23/22* (2006.01)
C07F 9/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(54) ВАНАДИЕВЫЙ ПИРИДИН-ИМИННЫЙ КОМПЛЕКС, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, СОДЕРЖАЩАЯ УКАЗАННЫЙ ВАНАДИЕВЫЙ ПИРИДИН-ИМИННЫЙ КОМПЛЕКС, И СПОСОБ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

(31) 102015000071628

(32) 2015.11.11

(33) IT

(43) 2018.10.31

(86) PCT/IB2016/056775

(87) WO 2017/081638 2017.05.18

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

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

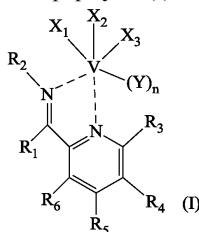
(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В. (RU)

(56) JIAN JUN YI ET AL.: "High-molecular-weight Polyethylene Prepared with Early Transition Metal Catalysts", CHINESE CHEMICAL LETTERS, ELSEVIER LTD, GB, vol. 16, no. 10, 2005, pages 1386-1388, XP009189267, ISSN: 1001-8417, the whole document & DATABASE REGISTRY [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 7 October 2002 (2002-10-07), Database accession no. 459448-51-2, Rn 459448-51-2, rn 459448-47-6

CN-A-1331252

COLAMARCO ET AL.: "Homo- and Copolymerization of butadiene catalyzed by a bis(imino)pyridyl Vanadium complex", MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS, vol. 25, 2004, pages 450-454, XP002756020, the whole document
WO-A1-2011005868

(57) Ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I)



в которой при $n=0$, R_1 представляет собой атом водорода или выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, R_2 представляет собой циклоалкильные группы, имеющие от 3 до 30 атомов углерода; или при $n=1$, R_1 представляет собой атом водорода или выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, R_2 выбран из циклоалкильных групп, имеющих от 3 до 30 атомов углерода, или из арильных групп, выбранных из фенила, 2-метилфенила, 2,4,6-триметилфенила, 2,6-диизопропилфенила, метоксифенила, гидроксифенила, фенилоксифенила, фторфенила, пентафторфенила, хлорфенила, бромфенила, диметиламинофенила, нафтила, фенантрена, антрацена; R_3 , R_4 , R_5 и R_6 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом водорода или выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп; X_1 , X_2 и X_3 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом галогена, выбранного из хлора, брома, йода; Y представляет собой простой эфир, выбранный из диэтилового эфира, тетрагидрофурана (ТГФ), диметоксиэтана. Ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) можно с преимуществом использовать в каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов.

Настоящее изобретение относится к ванадиевому пиридин-иминному комплексу.

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

Настоящее изобретение также относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, содержащей указанный ванадиевый пиридин-иминный комплекс.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу (со)полимеризации сопряженных диенов, в частности к способу полимеризации 1,3-бутадиена или изопрена, отличающемуся применением указанной каталитической системы.

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

Указанная стереоспецифическая (со)полимеризация может давать полимеры, имеющие различную структуру, а именно транс-1,4 структуру, цис-1,4 структуру, 1,2 структуру и, в случае асимметричных сопряженных диенов (например, изопрена), 3,4 структуру.

Каталитические системы на основе ванадия давно известны в области (со)полимеризации сопряженных диенов благодаря их способности обеспечивать диеновые (со)полимеры с транс-1,4 структурой, причем эти системы до сих пор являются наиболее широко используемыми системами для получения транс-1,4 полибутадиена, как, например, описано 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.

Гетерогенные каталитические системы, полученные путем объединения галогенидов ванадия [например, хлорида ванадия(III) (VCl_3), хлорида ванадия(IV) (VCl_4)] с соединениями алкилалюминия [например, триэтилалюминием (AlEt_3), хлоридом диэтилалюминия (AlEt_2Cl)], обеспечивают кристаллический транс-1,4 полибутадиен (содержание транс-1,4 звеньев равно 97-100%) с высокой молекулярной массой, температура плавления которого ($T_{\text{пл}}$) составляет около 145°C. Дальнейшие подробности, относящиеся к указанным каталитическим системам, можно найти, например, в Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1958), Vol. 40, p. 362 and "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, p. 195; Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), Vol. 41, p. 116 and "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, p. 15619.

Полибутадиен с высоким содержанием транс-1,4 звеньев, но с низкой молекулярной массой, можно получить с гетерогенными каталитическими системами, такими как, например, хлорид ванадия(III)(трис-тетрагидрофуран)/хлорид диэтилалюминия ($\text{VCl}_3(\text{THF})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$), (трис-ацетилацетонат)ванадия(III)/хлорид диэтилалюминия [$\text{V}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$] и (трис-ацетилацетонат)ванадия(III)/метилалюмоксан [$\text{V}(\text{acac})_3/\text{MAO}$]. Дальнейшие подробности, относящиеся к указанным каталитическим системам, можно найти, например, в Natta G. et al., "Atti Accademia Nazionale dei Lincei - Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali" (1961), Vol. 31(5), p. 189 and "Chemical Abstract" (1962), Vol. 57, p. 4848; Porri L. et al., "Die Makromolekulare Chemie" (1963), Vol. 61(1), p. 90-103; Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1991), Vol. 32, p. 514-517; Ricci G. et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2007), Vol. 45(20), p. 4635-4646.

Некоторые из упомянутых выше гомогенных каталитических систем, например (трис-ацетилацетонат)ванадия (III)/триэтилалюминий [$\text{V}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3$], представляют особый интерес для получения 1,2 полибутадиена, как описано, например, в Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), Vol. 41, p. 526 and "Chemical Abstract" (1960), Vol. 54, p. 1258.

Каталитические системы, полученные путем объединения циклопентадиенильных производных ванадия, таких как, например, бис-(циклопентадиенил)хлорванадий/метилалюмоксан ($\text{VCp}_2\text{Cl}/\text{MAO}$) и циклопентадиенилдихлор(трис-триэтилфосфин)ванадий(IV)/метилалюмоксан [$\text{VCpCl}_2(\text{PET}_3)_3/\text{MAO}$], способны обеспечить полибутадиен, в основном имеющий структуру цис-1,4 (содержание цис-1,4 звеньев равно примерно 85%). Дальнейшие подробности, относящиеся к указанным каталитическим системам, можно найти, например, в Ricci G. et al., "Polymer" (1996), Vol. 37(2), p. 363-365; Porri L. et al., "Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization" (1999), Kaminsky W. Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 519-530; Porri L. et al., "Metallocene-Based Polyolefins" (2000), Scheirs J. and Kaminsky W. Eds., John Wiley & Sons Ltd., p. 115-141.

Кроме того, известно, что каталитические системы на основе ванадия также являются активными в полимеризации изопрена. В частности, каталитическая система триалкилалюминий/хлорид ванадия(III) ($\text{AlR}_3/\text{VCl}_3$ где R = метил, этил, пропил, бутил, предпочтительно этил) обеспечивает полиизопрен с высоким содержанием транс-1,4 звеньев, даже если уровень активности является достаточно низким. Предпочтительно указанную полимеризацию проводят при молярном соотношении Al/V, предпочтительно находящемся в диапазоне от 3 до 6, в присутствии алифатического растворителя (например, н-гептана), при относительно низкой температуре, предпочтительно находящейся в диапазоне от 20 до 50°C. В действительности, при работе при температурах выше 50°C ванадий-углеродные связи становятся нестабильными, ванадий(III) восстанавливается в ванадий(II), который является неактивным с точки зрения каталитической активности и скорость полимеризации быстро падает.

В настоящее время для улучшения стабильности каталитических систем на основе ванадия в отношении температуры было изучено несколько новых систем на основе комплексов трихлорида ванадия с

лигандами, содержащими атомы азота в качестве донорных атомов (например, пиридин-бис-имидами, бис-имидами), в сочетании с подходящими алкилирующими агентами [например, хлоридом диэтилалюминия (AlEt_2Cl)]: были получены интересные и вдохновляющие результаты, и было показано, что эти новые системы являются активными в гомо- и сополимеризации этилена, обеспечивая высокоэластичные полиолефины, представляющие особый интерес с точки зрения применения.

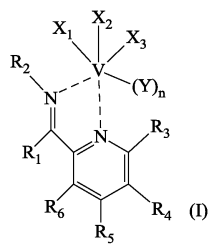
Colamarco E. et al., in "Macromolecular Rapid Communications" (2004), Vol. 25, p. 450-454, раскрывает комплекс ванадия с азотсодержащим лигандом, а именно комплекс бис-(имино)пиридинванадия(III), активированного различными со-катализаторами [например, хлоридом диэтилалюминия (AlEt_2Cl), трихлоридом триэтилдиалюминия ($\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$), метилалюмоксаном (MAO)], способными стимулировать 1,4 полимеризацию бутадиена с низкими, на уровне сотых долей, величинами каталитической активности.

Поскольку (со)полимеры сопряженных диенов, в частности полибутадиен и полиизопрен, могут преимущественно применяться в производстве шин, в частности покрышек для шин, а также в обувной промышленности (например, в производстве подошв для туфель), изучение новых каталитических систем, способных обеспечивать указанные (со)полимеры, все еще вызывают большой интерес.

Заявитель столкнулся с проблемой обнаружения нового ванадиевого пиридин-иминного комплекса с высокой каталитической активностью для применения в каталитической системе, способной приводить к образованию, с высоким выходом относительно загруженного мономера, (со)полимеров сопряженных диенов, таких, например, как линейный или разветвленный полибутадиен или линейный или разветвленный полиизопрен.

Заявитель в настоящий момент обнаружил новый ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I), указанный ниже, способный с высоким выходом относительно загруженного мономера давать (со)полимеры сопряженных диенов, такие, например, как линейный или разветвленный полибутадиен или линейный или разветвленный полиизопрен.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I)



в которой при $n=0$,

R_1 представляет собой атом водорода или выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, R_2 представляет собой циклоалкильные группы, имеющие от 3 до 30 атомов углерода; или

при $n=1$,

R_1 представляет собой атом водорода или выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, R_2 выбран из циклоалкильных групп, имеющих от 3 до 30 атомов углерода, или из арильных групп, выбранных из фенила, 2-метилфенила, 2,4,6-триметилфенила, 2,6-диизопропилфенила, метоксифенила, гидроксифенила, фенилоксифенила, фторфенила, пентафторфенила, хлорфенила, бромфенила, диметиламинофенила, нафтила, фенантрена, антрацена;

R_3 , R_4 , R_5 и R_6 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом водорода или выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп;

X_1 , X_2 и X_3 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом галогена, выбранного из хлора, брома, йода;

Y представляет собой простой эфир, выбранный из диэтилового эфира, тетрагидрофурана (ТГФ), диметоксизтана.

Для целей представленного описания и заявленной формулы изобретения обозначения численных диапазонов всегда включают крайние значения, если иное не указано специально.

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

Термин " C_1 - C_{20} -алкильные группы" обозначает линейные или разветвленные алкильные группы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода. Специфическими примерами C_1 - C_{20} -алкильных групп являются метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, н-нонил, н-децил, 2-бутилоктил, 5-метилгексил, 4-этилгексил, 2-этилгептил, 2-этилгексил.

Термин "возможно галогенированные C_1 - C_{20} -алкильные группы" обозначает линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные алкильные группы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, где по меньшей мере один из атомов водорода замещен атомом галогена, таким как, например, фтор, хлор,

бром, предпочтительно фтор, хлор. Специфическими примерами C_1 - C_{20} -алкильных групп, возможно содержащих гетероатомы, 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.

Термин "циклоалкильные группы" обозначает циклоалкильные группы, содержащие от 3 до 30 атомов углерода. Указанные циклоалкильные группы могут быть возможно замещены одной или более группами, одинаковыми или отличающимися друг от друга, выбранными из атомов галогена; гидроксильных групп; C_1 - C_{20} -алкильных групп; C_1 - C_{20} -алкоксигрупп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Специфическими примерами циклоалкильных групп являются циклопропил, 2,2-дифторциклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, гексаметилциклогексил, пентаметилциклопентил, 2-циклооктилэтил, метилциклогексил, метоксициклогексил, фторциклогексил, фенилциклогексил.

Термин "арильные группы" обозначает ароматические карбоциклические группы. Указанные ароматические карбоциклические группы могут быть возможно замещены одной или более группами, одинаковыми или отличающимися друг от друга, выбранными из атомов галогена, таких как, например, фтор, хлор, бром; гидроксильных групп; C_1 - C_{12} -алкильных групп; C_1 - C_{12} -алкоксигрупп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Специфическими примерами арильных групп являются фенил, 2-метил-фенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,6-диизопропилфенил, метоксифенил, гидроксифенил, фенилоксифенил, фторфенил, пентафторфенил, хлорфенил, бромфенил, нитрофенил, диметиламинофенил, нафтил, фенилнафтил, фенантрен, антрацен.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения в указанном ванадиевом пиридин-иминном комплексе общей формулы (I)

R_1 представляет собой атом водорода или выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -, предпочтительно C_1 - C_{15} -алкильных групп, предпочтительно является метилом;

R_2 выбран из циклоалкильных групп, имеющих от 3 до 30 атомов углерода, предпочтительно является циклогексилом; или из арильных групп, выбранных из 2,6-диизопропилфенила, 2-метилфенила, 2,4,6-триметилфенила;

R_3 , R_4 , R_5 и R_6 , являясь одинаковыми, представляют собой атом водорода;

X_1 , X_2 и X_3 , являясь одинаковыми, представляют собой атом галогена, такого как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор;

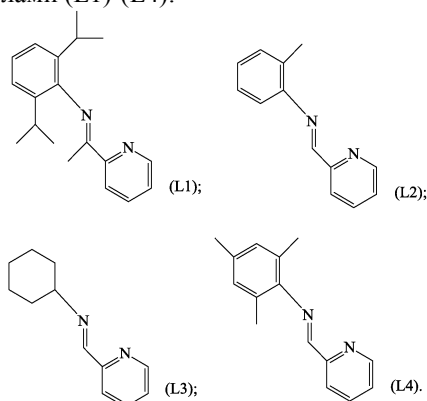
Y представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ);

n составляет 1.

Ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) должен быть согласно настоящему изобретению представлен в любом физическом состоянии, например выделенной и чистой твердой форме, сольватированной форме с подходящим растворителем или в форме, нанесенной на подходящую подложку из органических или неорганических твердых веществ, предпочтительно имеющей гранулированное или порошкообразное физическое состояние.

Ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) получают из лигандов, известных в уровне техники.

Специфическими примерами лигандов, используемых в целях настоящего изобретения, являются структуры со следующими формулами (L1)-(L4):



Указанные лиганды, имеющие формулы (L1)-(L4), можно получить с помощью способов, известных в уровне техники. Например, указанные лиганды, имеющие формулы (L1)-(L4), можно получить способом, включающим: (1) реакции конденсации между соответствующим анилином или циклогексиламином и 2-пиридинкарбальдегидом или 2-ацетилпиридином, с получением соответствующего указанного имиона, как, например, в Wu J. et al., "Journal of American Chemistry Society" (2009), Vol. 131(36), p. 12915-12917; Laine V.T. et al., "European Journal of Inorganic Chemistry" (1999), Vol. 6, p. 959-964; Bianchini C. et al., "New Journal of Chemistry" (2002), Vol. 26(4), p. 387-397; Lai Yi-C. et al., "Tetrahedron" (2005), Vol. 61(40), p. 9484-9489.

Ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) можно получить согласно способам,

известным в уровне техники. Например, указанный ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) можно получить по реакции между соединениями ванадия общей формулы $V(X)_3$, где V обозначает ванадий и X обозначает атом галогена, такого как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор, как таковой или комплексованный простыми эфирами [например, диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном (ТГФ), диметоксиэтаном], предпочтительно комплексованный тетрагидрофураном (ТГФ), с лигандами формул (L1)-(L4), приведенными выше, при молярном соотношении лиганд (L)/ванадий (V), находящемся в диапазоне от 1 до 1,5, осуществляя синтез при комнатной температуре или выше, предпочтительно в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который может быть выбран, например, из хлорированных растворителей (например, метилхлорида), растворителей из простых эфиров [например, тетрагидрофурана (ТГФ)], спиртовых растворителей (например, бутанола), углеводородных растворителей (например, толуол) или их смесей. Полученный таким образом ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) может быть затем выделен с помощью способа, известного в уровне техники, такого как, например, осаждение с помощью анти-растворителя (например, пентана, гексана), с последующим отделением с помощью фильтрования или декантации и возможного последующего растворения в подходящем растворителе с последующей низкотемпературной кристаллизацией.

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

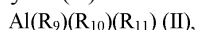
Как указано выше, настоящее изобретение также относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, содержащей указанный ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I).

Еще одним объектом настоящего изобретения является каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов, содержащая:

(a) по меньшей мере один ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I);

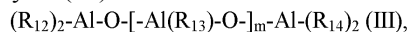
(b) по меньшей мере один со-катализатор, выбранный из органических производных алюминия, предпочтительно из:

(b₁) соединений алюминия общей формулы (II)



где R₉ представляет собой атом водорода, или атом фтора, или выбран из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, алкиларильных групп, арилалкильных групп, алкоксигрупп; R₁₀ и R₁₁, одинаковые или отличающиеся друг от друга, выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, алкиларильных групп, арилалкильных групп;

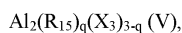
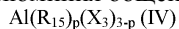
(b₂) алюмоксанов общей формулы (III)



где R₁₂, R₁₃ и R₁₄, одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом водорода, или атом галогена, такого как, например, хлор, бром, йод, фтор; или выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомов кремния или германия; и m является целым числом в диапазоне от 0 до 1000;

(b₃) частично гидролизированных органических производных алюминия;

(b₄) галогенидных производных алкилалюминия общей формулы (IV) или (V)



где p составляет 1 или 2; q является целым числом в диапазоне от 1 до 5; R₁₅, одинаковые или отличающиеся друг от друга, выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-алкильных групп; X₃ представляет собой атом хлора или брома, предпочтительно хлора;

или их смесей.

Специфическим примером соединений алюминия общей формулы (II), особенно полезных для целей настоящего изобретения, являются гидрид диэтилалюминия, гидрид ди-н-пропилалюминия, гидрид ди-н-бутилалюминия, гидрид диизобутилалюминия (DIBAL), гидрид дифенилалюминия, гидрид ди-п-толилалюминия, гидрид дибензилалюминия, гидрид диэтилалюминия, гидрид фенил-н-пропилалюминия, гидрид п-толилэтилалюминия, гидрид п-толил-н-пропилалюминия, гидрид п-толилизопропилалюминия, гидрид бензилэтилалюминия, гидрид бензил-н-пропилалюминия, гидрид бензил-изопропилалюминия, этоксид диэтилалюминия, этоксид диизобутилалюминия, этоксид дипропилалюминия, триметилалюминий, триэтилалюминий (ТЭА), три-н-пропилалюминий, триизобутилалюминий (ТИБА), три-н-бутилалюминий, трипентилалюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминий, трифенилалюминий, три-п-толилалюминий, трибензилалюминий, этилдифенилалюминий, этилди-п-толилалюминий, этилдибензилалюминий, диэтилфенилалюминий, диэтил-п-толилалюминий, диэтилбензилалюминий.

Триэтилалюминий (ТЭА), три-н-пропилалюминий, триизобутилалюминий (ТИБА), триэтилалюминий, гидрид ди-изобутилалюминия (DIBAL), фторид диэтилалюминия являются особенно предпочти-

тельными.

Как известно, алюмоксаны являются соединениями, содержащими Al-O-Al связи, с различным соотношением O/Al, которые можно получить в соответствии со способами, известными в уровне техники, такими как, например, по реакции в контролируемых условиях алкилалюминия или галогенида алкилалюминия с водой или другими соединениями, содержащими заранее заданное количество доступной воды, такими как, например, в случае реакции триметилалюминия с гексагидратом сульфата алюминия, пентагидратом сульфата меди или пентагидратом сульфата железа.

Указанные алюмоксаны и, в частности, метилалюмоксан (MAO) являются соединениями, которые можно получить известными способами металлоорганической химии, такими как, например, путем добавления триметилалюминия к суспензии гидрата сульфата алюминия в гексане.

Специфическими примерами алюмоксанов общей формулы (III), особенно полезными для целей настоящего изобретения, являются метилалюмоксан (MAO), этилалюмоксан, н-бутилалюмоксан, тетраизобутилалюмоксан (TIBAO), трет-бутилалюмоксан, тетра-(2,4,4-триметилпентил)алюмоксан (TIBAO), тетра-(2,3-диметилбутил)алюмоксан (TDMBAO), тетра-(2,3,3-триметилбутил)алюмоксан (TTMBAO). Метилалюмоксан (MAO), как таковой, или в виде сухого вещества (MAO-сухой), или модифицированного (MAO-модифицированный), тетраизобутилалюмоксан (TIBAO) являются особенно предпочтительными.

Дополнительные данные, относящиеся к алюмоксанам общей формулы (III), можно найти в международной патентной публикации WO 2011/061151.

Предпочтительно частично гидролизованные органические производные алюминия (b_3) выбраны из соединений алюминия общей формулы (II), добавляемых по меньшей мере с одним протонсодержащим соединением, причем соединение алюминия общей формулы (II) и протонсодержащее соединение применяют в молярном соотношении, находящемся в диапазоне от 0,001:1 до 0,2:1. Предпочтительно указанное протонсодержащее соединение может быть выбрано, например, из воды; спиртов, таких как, например, метанол, этанол, изопропиловый спирт, н-пропиловый спирт, трет-бутанол, изобутиловый спирт, н-бутиловый спирт; спиртов с более высокой молекулярной массой, таких как, например, 1-деканол, 2-ундеканол; карбоновых кислот, таких как, например, стеариновая кислота; или их смесей. Вода является особенно предпочтительной.

Специфическими примерами галогенидных производных алкилалюминия общей формулы (IV) или (V) являются диэтилхлоралюминий ($AlEt_2Cl$), хлорид диметилалюминия ($AlMe_2Cl$), дихлорид этилалюминия ($AlEtCl_2$), хлорид ди-изобутилалюминия [$Al(i-Bu)_2Cl$]; сесквихлорид этилалюминия ($Al_2Et_3Cl_3$), сесквихлорид метилалюминия ($Al_2Me_3Cl_3$).

В целом, образование каталитической системы, содержащей ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) и со-катализатор (b), предпочтительно проводят в инертной жидкой среде, более предпочтительно в углеводородном растворителе. Выбор ванадиевого пиридин-иминного комплекса общей формулы (I) и со-катализатора (b) так же, как конкретного используемого способа, может меняться в зависимости от структур молекул и желательного результата, в соответствии с тем, что представлено в литературе в отношении аналогичных частиц, информация о которых доступна специалисту для других комплексов переходных металлов с лигандами различной природы, как, например, в Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, p. 661-676; Ricci G. et al., "Ferrocenes: Compounds, Properties and Applications" (2011), Elisabeth S. Phillips Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 273-313; Ricci G. et al., "Chromium: Environmental, Medical and Material Studies" (2011), Margaret P. Salden Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 121-1406; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 39-81; Ricci G. et al., "Phosphorus: Properties Health effects and Environment" (2012), Ming Yue Chen and Da-Xia Yang Eds., Nova Science Publisher, Inc., USA, p. 53-94.

Предпочтительно при использовании для образования каталитической системы (co)полимеризации по настоящему изобретению, (co)катализаторы (b) могут быть введены в контакт с ванадиевым пиридин-иминным комплексом общей формулы (I), в таком соотношении, что молярное соотношение между ванадием, присутствующим в ванадиевом пиридин-иминном комплексе общей формулы (I), и алюминием, присутствующим в (co)катализаторах (b), может находиться в диапазоне от 1 до 10000, предпочтительно в диапазоне от 50 до 1000. Последовательность, в которой ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) и (co)катализаторы вводят в контакт друг с другом, не является особенно критичным.

Для целей представленного описания и заявленной формулы изобретения оба термина "моль" и "молярное соотношение" используют в отношении соединений, состоящих как из молекул, так и из атомов и ионов, не принимая во внимание, что для указанных последними терминами грамм-атом или атомное соотношение является более корректным с точки зрения научной терминологии.

Для целей настоящего изобретения и заявленной формулы изобретения другие добавки или компоненты могут быть при необходимости добавлены к указанной выше каталитической системе для того, чтобы приспособить ее так, чтобы она на практике удовлетворяла специфическим требованиям. Следовательно, каталитические системы, полученные таким образом, следует рассматривать как включенные в

задачу настоящего изобретения. Добавки и/или компоненты, которые могут быть добавлены в состав и/или смесь каталитической системы, являющейся объектом настоящего изобретения, представляют собой, например, инертные растворители, такие как, например, алифатические и/или ароматические углеводороды; алифатические и/или ароматические простые эфиры; слабо координированные добавки (например, кислоты Льюиса), выбранные, например, из неполимеризуемых олефинов; стерически затрудненные или обедненные электронной плотностью простые эфиры; галогенирующие агенты, такие как, например, галогениды кремния, галогенированные углеводороды, предпочтительно хлорированные; или их смеси.

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

Например, указанную каталитическую систему можно подготовить отдельно (предварительно сформировать) и затем ввести в среду (со)полимеризации. В связи с этим, указанная каталитическая система может быть получена путем взаимодействия по меньшей мере одного ванадиевого пиридин-иминного комплекса (а) общей формулы (I) по меньшей мере с одним со-катализатором (b), возможно в присутствии других добавок или компонентов, выбранных из указанных выше, в присутствии растворителя, такого как, например, толуол, гептан, при температуре в диапазоне от 20 до 60°C, за период времени в диапазоне от 10 с до 10 ч, предпочтительно в диапазоне от 30 с до 5 ч.

Альтернативно, указанную каталитическую систему можно получить *in situ*, то есть непосредственно в среде (со)полимеризации. В этом отношении, указанная каталитическая система может быть получена отдельно путем введения ванадиевого пиридин-иминного комплекса (а) общей формулы (I), со-катализатора (b) и выбранного (со)полимеризуемого сопряженного диена/диенов, при осуществлении реакции в условиях, при которых проходит (со)полимеризация.

Более подробно относительно получения указанной каталитической системы можно узнать из примеров, представленных ниже.

Для целей настоящего изобретения упомянутые выше каталитические системы могут быть также нанесены на инертные твердые подложки, предпочтительно состоящие из оксидов кремния и/или алюминия, таких как, например, диоксид кремния, оксид алюминия или силикоалюминаты. Для нанесения указанных каталитических систем на подложки, можно применять известные технологии нанесения, обычно включающие контакт в подходящей инертной жидкой среде между подложкой, возможно активированной путем нагревания при температурах выше 200°C, и одним или обоими компонентами (а) и (b) каталитической системы, являющейся объектом настоящего изобретения. Для целей настоящего изобретения, не является обязательным, чтобы оба компонента были нанесены на подложку, кроме того, только ванадиевый пиридин-иминный комплекс (а) общей формулы (I) или со-катализатор (b) может присутствовать на поверхности подложки. В последнем случае, компонент, отсутствующий на поверхности, затем приводят в контакт с нанесенным на подложку компонентом, когда нужно сформировать катализатор, обладающий активностью в отношении полимеризации.

Ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) и каталитические системы на его основе, которые нанесены на твердую подложку путем введения в нее функциональных групп и образования ковалентной связи между твердой подложкой и ванадиевым пиридин-иминным комплексом общей формулы (I), также включены в объем настоящего изобретения.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу (со)полимеризации сопряженных диенов, отличающемуся применением указанной каталитической системы.

Количество ванадиевого пиридин-иминного комплекса (а) общей формулы (I) и со-катализатора (b), которые можно использовать в (со)полимеризации сопряженных диенов меняется в зависимости от желательного для применения способа (со)полимеризации. Указанное количество, однако, такое, чтобы получить молярное соотношение между ванадием (V), присутствующим в ванадиевом пиридин-иминном комплексе общей формулы (I), и металлом, присутствующим в со-катализаторе (b), т.е. алюминием, заключенное между величинами, указанными выше.

Специфические примеры сопряженных диенов, которые могут быть (со)полимеризованы при использовании каталитической системы по настоящему изобретению, представляют собой 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен), 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, цикло-1,3-гексадиен. 1,3-Бутадиен и изопрен являются предпочтительными. Упомянутые выше (со)полимеризуемые сопряженные диены можно использовать по отдельности или в виде смеси двух или более диенов. В последнем случае, то есть при использовании смеси из двух или более диенов, будет получен сополимер.

Согласно особенно предпочтительному воплощению, настоящее изобретение относится к способу полимеризации 1,3-бутадиена или изопрена, отличающемуся применением указанной каталитической системы.

В целом, указанную (со)полимеризацию можно проводить в присутствии растворителя полимеризации, обычно выбранного из инертных органических растворителей, таких как, например, насыщенные алифатические углеводороды, такие как, например, бутан, пентан, гексан, гептан или их смеси; насыщенные цикло-алифатические углеводороды, такие как, например, циклопентан, циклогексан или их

смеси; моноолефины, такие как, например, 1-бутен, 2-бутен или их смеси; ароматические углеводороды, такие как, например, бензол, толуол, ксилол или их смеси; галогенированные углеводороды, такие как, например, метилхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смеси. Предпочтительно растворитель (со)полимеризации выбран из ароматических или галогенированных углеводородов.

Альтернативно, указанную (со)полимеризацию можно проводить путем применения в качестве растворителя (со)полимеризации того же сопряженного диена/диенов, которые нужно (со)полимеризовать, согласно способу, известному как "объемный способ".

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

В целом, указанную (со)полимеризацию можно проводить при температуре в диапазоне от -70 до 100°C, предпочтительно в диапазоне от -20 до 80°C.

Поскольку давление имеет значение, предпочтительно работать при давлении компонентов смеси, которые нужно (со)полимеризовать.

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

Как указано выше, указанный способ позволяет получить (со)полимеры сопряженных диенов, таких как, например, линейный или разветвленный полибутадиен или линейный или разветвленный полиизопрен, с высоким выходом относительно загруженного мономера.

Для более хорошего понимания настоящего изобретения и его практической реализации, некоторые иллюстрирующие, но не лимитирующие примеры представлены ниже.

Примеры

Реагенты и материалы.

Реагенты и материалы, применяемые в следующих примерах изобретения, их необязательная предварительная обработка и их производитель перечислены в списке, представленном ниже:

безводный трихлорид ванадия (Aldrich): степень чистоты 99,9%, использовали без предварительной обработки;

комплекс трихлорида ванадия с тетрагидрофураном (1:3) $[VCl_3(THF)_3]$ (Aldrich): степень чистоты 97%, использовали без предварительной обработки;

метилалюмоксан (MAO) (10%-ный (мас.) раствор в толуоле) (Crompton): использовали без предварительной обработки; или в сухой форме (MAO-сухой), полученной путем удаления свободного триметилалюминия совместно с растворителем из раствора в толуоле под вакуумом и сушки остатка, всегда получаемого под вакуумом;

модифицированный метилалюмоксан (MAO-модифицированный) (7%-ный раствор в толуоле) (Akzo Nobel): использовали без предварительной обработки;

тетра-изобутилалюмоксан (TIBAO) (30%-ный мас. раствор в циклогексане) (Akzo Nobel): использовали без предварительной обработки;

2,6-диизопропиланилин (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

ацетилпиридин (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

2-пиридинкарбальдегид (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

о-толуидин (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

циклогексиламин (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

2,4,6-триметиланилин (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

безводный сульфат натрия (Aldrich): степень чистоты не менее 99%, использовали без предварительной обработки;

гептан (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

муравьиная кислота (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

этилацетат (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

толуол (Fluka): степень чистоты более 99,5%, выдерживали при кипении с обратным холодильником над натрием (Na) в течение примерно 8 ч, затем перегоняли и хранили над молекулярными ситами под азотом;

пентан (Fluka): степень чистоты 99%, выдерживали при кипении с обратным холодильником над натрием/калием (Na/K) в течение примерно 8 ч, затем перегоняли и хранили над молекулярными ситами под азотом;

1,2-дихлорбензол (Aldrich): степень чистоты 99%, выдерживали при кипении с обратным холодильником над гидридом кальция (CaH_2) в течение примерно 8 ч, затем перегоняли с помощью роторного испарителя "с последовательностью из ловушек" (англ. - "trap-to-trap") и выдерживали под атмосферой азота при 4°C;

гексан (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

1,3-бутадиен (Air Liquide): чистый, не менее 99,5%, выпаривали из контейнера перед каждым этапом получения полимера, сушили путем пропускания через колонку, набитую молекулярными ситами, и

конденсировали в реакторе, который предварительно охлаждали при -20°C ;

изопрен (Aldrich): чистый, не менее 99%, выдерживали при кипении с обратным холодильником над гидридом кальция в течение 2 ч, затем перегоняли с помощью роторного испарителя "с последовательностью из ловушек" и выдерживали под атмосферой азота при 4°C ;

метанол (Carlo Erba, RPE): использовали без предварительной обработки или при необходимости обезвоживали путем перегонки над магнием (Mg);

хлороводородная кислота в водном растворе с концентрацией 37% (Aldrich): использовали без предварительной обработки;

дейтерированный тетрахлорэтилен ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): использовали без предварительной обработки;

дейтерированный хлороформ (CDCl_3) (Acros): использовали без предварительной обработки.

Применяли методы анализа и характеристики, приведенные ниже.

Элементный анализ.

а) Определение ванадия (V).

Для определения массового количества ванадия (V) в ванадиевых пиридин-иминных комплексах, являющихся объектом настоящего изобретения, работая в сухом боксе под потоком азота, точно взвешенную аликвоту массой примерно 30-50 мг образца помещали в платиновый тигль объемом примерно 30 мл совместно со смесью 1 мл плавиковой кислоты (HF) с концентрацией 40% (Aldrich), 0,25 мл серной кислоты (H_2SO_4) с концентрацией 96% (Aldrich) и 1 мл азотной кислоты (HNO_3) с концентрацией 70% (Aldrich). Затем тигль накрывали на плитке, увеличивая температуру до появления белых сернистых паров (примерно 200°C). Полученные таким образом смеси охлаждали при комнатной температуре ($20-25^{\circ}\text{C}$), вводили добавку 1 мл азотной кислоты (HNO_3) с концентрацией 70% (Aldrich) и затем снова доводили до появления паров. После повторения этой последовательности еще два раза получали прозрачный, почти бесцветный раствор. Затем на холоде добавляли 1 мл азотной кислоты (HNO_3) с концентрацией 70% (Aldrich) и примерно 15 мл воды, после чего нагревали до 80°C в течение примерно 30 мин. Полученный таким образом образец разбавляли водой чистоты MilliQ до точно взвешенной массы 50 г для получения раствора, который подвергали инструментальному анализу с помощью ИСП-ОЭС (оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой) (ICP-OES) спектрометра Thermo Optek IRIS Advantage Duo, путем сравнения с растворами известной концентрации. С этой целью для каждого определяемого вещества строили калибровочную кривую в диапазоне концентраций 0 ppm (млн долей) - 10 ppm, путем проведения измерений на растворах с известным титром (концентрацией) путем разбавления по массе растворов сертифицированных стандартных образцов.

Раствор образца, полученный как указано выше, дополнительно разбавляли для взвешивания так, чтобы получить концентрации, близкие к концентрациям образца сравнения, перед проведением спектроскопических измерений. Все образцы подготавливали в двойном количестве. Результаты считались адекватными, если данные отдельных тестов в паре образцов не отличались более чем на 2% относительно их среднего значения.

б) Определение хлора.

Для этого образцы ванадиевых пиридин-иминных комплексов, являющихся объектом настоящего изобретения, около 30-50 мг, точно отвешивали в 100 мл стакан в сухом боксе под струей азота. Добавляли 2 г карбоната натрия (Na_2CO_3) (Aldrich) и вне сухого бокса 50 мл воды качества MilliQ. Смесью доводили до кипения на плитке при перемешивании магнитной мешалкой в течение примерно 30 мин. После охлаждения добавляли разбавленную 1/5 серную кислоту (H_2SO_4) (Aldrich) до кислой реакции и титровали 0,1н. нитратом серебра (AgNO_3) (Aldrich) с помощью потенциометрического титратора.

с) Определение углерода, водорода и азота.

Определение углерода, водорода и азота в ванадиевых пиридин-иминных комплексах, являющихся объектом настоящего изобретения, проводили с помощью автоматического анализатора Carlo Erba Mod. 1106.

Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H .

Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H регистрировали с помощью спектрометра ядерного магнитного резонанса модели Bruker Avance 400 при использовании дейтерированного тетрахлорэтилена ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) при 103°C и гексаметилдисилоксана (ГМДС) (Aldrich) в качестве внутреннего стандарта или при использовании дейтерированного хлороформа (CDCl_3) при 25°C и тетраметилсилана (ТМС) (Aldrich) в качестве внутреннего стандарта. Для этой цели использовали раствор полимера с концентрацией 10 мас.% относительно общей массы раствора полимера.

Микроструктуру полимеров путем анализа указанных выше спектров согласно литературным данным, приведенным Mochel, V.D., в "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, Issue 4, p. 1009-1018, for the polybutadiene, and by Sato H. et al., in "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1979), Vol. 17, Issue 11, p. 3551-3558, для полиизопрена.

ИК-спектры с Фурье преобразованием (твердотельный блок для спектроскопии НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения)).

ИК-спектры с Фурье преобразованием (твердотельный блок для спектроскопии НПВО) записывали на спектрометре Bruker IFS 48, снабженном горизонтальным блоком НПВО Thermo Spectra-Tech. Сек-

ция, в которую помещали анализируемые образцы, представляет собой НПВО блок с дифракцией Френеля (Shelton, CT, USA), в которой использованы кристаллы селенида циркония (ZnSe) с углом падения 45° в горизонтальном направлении.

ИК-спектры с Фурье преобразованием (твердотельный блок для спектроскопии НПВО) ванадиевых пиридин-иминных комплексов по настоящему изобретению получали путем введения образцов анализируемого ванадиевого пиридин-иминного комплекса в указанную секцию.

ИК-спектры с Фурье преобразованием.

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

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

Определение молекулярной массы.

Определение молекулярной массы (MW) и индекса полидисперсности (ИПД) полученных полимеров проводили с помощью системы Waters GPCV 2000 при использовании двух линий детекторов (а именно дифференцирующего вискозиметра и рефрактометра), работая в следующих условиях:

две PLgel Mixed-C колонки;

растворитель/элюент: 1,2-дихлорбензол (Aldrich);

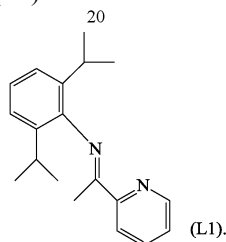
скорость потока: 0,8 мл/мин;

температура: 145°C ;

определение молекулярной массы: универсальный способ калибровки.

Приводили данные по среднечисловой молекулярной массе (M_w) и индексу полидисперсности (ИПД), соответствующему соотношению M_w/M_n (M_n = среднечисленная молекулярная масса).

Пример 1. Синтез лиганда формулы (L1)



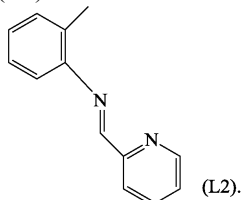
В реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой, помещали 15,96 г (90 ммоль) 2,6-диизопропиланилина совместно с 100 мл метанола, несколькими каплями муравьиной кислоты и 10,9 г (90 ммоль) ацетилпиридина; полученную смесь оставляли при перемешивании при комнатной температуре до получения осаждения твердого продукта. Указанный твердый продукт выделяли путем фильтрации, промывали холодным метанолом и сушили под вакуумом при комнатной температуре с получением 16 г светло-желтого микрокристаллического продукта формулы (L1) (выход 64%).

Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2$): C: 81,52% (81,38%); H: 8,57% (8,63%); N: 9,90% (9,99%).

Молекулярная масса (MW): 280,41.

ИК с Фурье преобразованием (нуйол): $1652\text{ см}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Пример 2. Синтез лиганда формулы (L2)

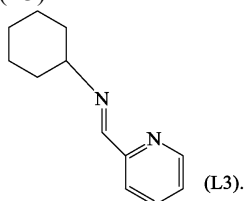


В реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой, помещали 9,96 г (93 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида совместно с 100 мл метанола, несколькими каплями муравьиной кислоты и 9,97 г (93 ммоль) о-толуидина; полученную смесь оставляли при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем добавляли безводный сульфат натрия и все оставляли при перемешивании при комнатной температуре в течение 30 мин. В конце все отфильтровывали, метанол отгоняли при пониженном давлении и полученный желтый маслянистый продукт очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем [элюент: смесь гептан/этилацетат в соотношении 90/10 (об./об.)], с получением 15 г бледного светло-желтого твердого продукта формулы (L2) (выход 83%).

Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$): C: 80,00% (79,56%); H: 6,32% (6,16%); N: 14,57% (14,27%).

Молекулярная масса (MW): 196,25.

ИК с Фурье преобразованием (нуйол): $1640\text{ см}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.
Пример 3. Синтез лиганда формулы (L3)



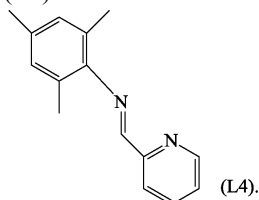
В реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой, помещали 9,96 г (93 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида совместно с 100 мл метанола, несколькими каплями муравьиной кислоты и 9,23 г (93 ммоль) циклогексиламина; полученную смесь оставляли при перемешивании при комнатной температуре на 48 ч. Затем добавляли безводный сульфат натрия и все оставляли при перемешивании при комнатной температуре на 30 мин. В конце все отфильтровывали, метанол отгоняли при пониженном давлении и полученный желтый маслянистый продукт очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем [элюент: смесь гептан/этилацетат в соотношении 90/10 (об./об.)] с получением 15 г микрокристаллического светло-желтого продукта формулы (L3) (выход 83%).

Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$): C: 76,27% (76,56%); H: 8,31% (8,57%); N: 14,78% (14,88%).

Молекулярная масса (MW): 188,27.

ИК с Фурье преобразованием (нуйол): $1646\text{ см}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Пример 4. Синтез лиганда формулы (L4)



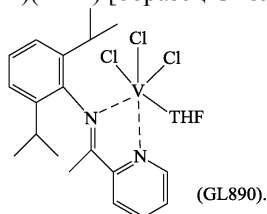
В реактор объемом 500 мл, снабженный магнитной мешалкой, помещали 9,96 г (93 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида совместно с 100 мл метанола, несколькими каплями муравьиной кислоты и 12,6 г (93 ммоль) 2,4,6-триметиланилина; полученную смесь оставляли при перемешивании при комнатной температуре на 48 ч. Затем добавляли безводный сульфат натрия и все оставляли при перемешивании при комнатной температуре на 30 мин. В конце все отфильтровывали, метанол отгоняли при пониженном давлении и полученный желтый маслянистый продукт очищали путем элюирования на хроматографической колонке с силикагелем [элюент: смесь гептан/этилацетат в соотношении 90/10 (об./об.)], а затем кристаллизовали из холодного этилового эфира с получением 17 г кристаллического светло-желтого продукта формулы (L4) (выход 81%).

Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$): C: 80,27% (80,32%); H: 7,31% (7,19%); N: 12,68% (12,49%).

Молекулярная масса (MW): 224,30.

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

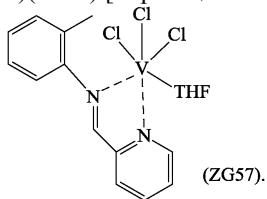
Пример 5. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$ [образец GL890]



Хлорид ванадия(III)(трис-тетрагидрофуран)[$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$] (1,05 г; 2,8 ммоль) вводили в колбу с отводом объемом 100 мл вместе с толуолом (40 мл). Затем добавляли раствор лиганда формулы (L1) (0,790 г; 2,8 ммоль; молярное соотношение $\text{L1/V} = 1$), полученный, как описано в примере 1, в толуоле (15 мл). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч, затем объем смеси снижали до примерно 10 мл путем упаривания под вакуумом при комнатной температуре и затем добавляли пентан (50 мл). Образовывался оранжевый/коричневатый твердый осадок, который выделяли путем фильтрования, промывали пентаном (2×5 мл) и сушили под вакуумом при комнатной температуре, с получением 1,197 г оранжевого/коричневатого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$ (выход 83,9%).

Элементный анализ [найденно (вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OV}$): C: 54,3% (54,19%); H: 6,1% (6,33%); Cl: 21,0% (20,86%); N: 5,4% (5,49%); V: 10,2% (9,99%).

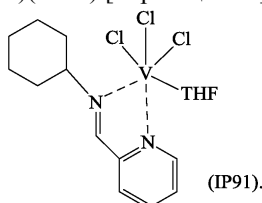
Молекулярная масса (MW): 509,81.

Пример 6. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L2})(\text{THF})$ [образец ZG57]

Хлорид ванадия(III)(трис-тетрагидрофуран) $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ (0,583 г; 1,55 ммоль) вводили в колбу с отводом объемом 100 мл вместе с толуолом (20 мл). Затем добавляли раствор лиганда формулы (L2) (0,304 г; 1,55 ммоль; молярное соотношение $\text{L2/V} = 1$), полученный, как описано в примере 2, в толуоле (10 мл). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч, затем объем смеси снижали до примерно 10 мл путем упаривания под вакуумом при комнатной температуре и затем добавляли пентан (50 мл). Образовывался оранжевый твердый осадок, который выделяли путем фильтрования, промывали пентаном (2×5 мл) и сушили под вакуумом при комнатной температуре с получением 0,430 г оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{VCl}_3(\text{L2})(\text{THF})$ (выход 65%).

Элементный анализ [найдено (вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OV}$): C: 47,8% (47,97%); H: 4,8% (4,74%); Cl: 25,2% (24,99%); N: 6,8% (6,58%); V: 12,2% (11,97%).

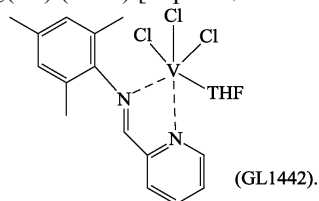
Молекулярная масса (MW): 425,65.

Пример 7. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L3})(\text{THF})$ [образец IP91]

Хлорид ванадия(III)(трис-тетрагидрофуран) $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ (0,498 г; 1,33 ммоль) вводили в колбу с отводом объемом 100 мл вместе с толуолом (16 мл). Затем добавляли раствор лиганда формулы (L3) (0,250 г; 1,33 ммоль; молярное соотношение $\text{L3/V} = 1$), полученный, как описано в примере 3, в толуоле (6 мл). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч, затем объем смеси снижали до примерно 10 мл путем упаривания под вакуумом при комнатной температуре и затем добавляли пентан (50 мл). Образовывался оранжевый твердый осадок, который выделяли путем фильтрования, промывали пентаном (2×5 мл) и сушили под вакуумом при комнатной температуре, получая 0,361 г оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{VCl}_3(\text{L3})(\text{THF})$ (выход 65%).

Элементный анализ [найдено (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OV}$): C: 46,3% (46,01%);

H: 5,8% (5,79%); Cl: 25,6% (25,46%); N: 6,6% (6,71%); V: 12,4% (12,20%). Молекулярная масса (MW): 417,68.

Пример 8. Синтез комплекса $\text{VCl}_3(\text{L4})(\text{THF})$ [образец GL1442]

Хлорид ванадия(III)(трис-тетрагидрофуран) $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ (0,951 г; 2,54 ммоль) вводили в колбу с отводом объемом 100 мл вместе с толуолом (25 мл). Затем добавляли раствор лиганда формулы (L4) (0,560 г; 2,54 ммоль; молярное соотношение $\text{L4/V} = 1$), полученный, как описано в примере 4, в толуоле (10 мл). Полученную смесь выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 48 ч, затем объем смеси снижали до примерно 10 мл путем упаривания под вакуумом при комнатной температуре и затем добавляли пентан (60 мл). Образовывался оранжевый твердый осадок, который выделяли путем фильтрования, промывали пентаном (2×5 мл) и сушили под вакуумом при комнатной температуре, получая 0,820 г оранжевого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{VCl}_3(\text{L4})(\text{THF})$ (выход = 71,2%).

Элементный анализ [найдено (вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OV}$): C: 50,4% (50,30%); H: 5,5% (5,33%); Cl: 23,6% (23,44%); N: 6,0% (6,17%); V: 11,4% (12,23%).

Молекулярная масса (MW): 453,71.

На фиг. 1 приведен спектр ПК с Фурье преобразованием (твёрдотельный блок для спектроскопии НПВО) полученного полибутадиена (поглощение; волновые числа).

Пример 9 (GL881).

2 мл 1,3-бутадиена, равные примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,15 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C . Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, соответствующего примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{TGF})$ (образец GL890) (2,55 мл в суспензии в толуоле с концентрацией, равной примерно 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, равного примерно 5,1 мг), полученный, как описано в примере 5. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,256 г полибутадиена, содержащего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 72%) (конверсия равна 89,7%): дополнительные характеристики способа и полученного полбутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 2 приведен ИК-спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена (поглощение; длины волн).

Пример 10 (GL884).

2 мл 1,3-бутадиена, равные примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,15 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C . Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO-сухой) в растворе толуола (6,3 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, соответствующего примерно 0,58 г), а после этого комплекс $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{TGF})$ (образец GL890) (2,55 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной примерно 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, равного примерно 5,1 мг), полученный, как описано в примере 5. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,477 г полибутадиена, содержащего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 83%) (конверсия равна 34,1%): дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 3 приведен ИК-спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена (поглощение; волновые числа).

На фиг. 4 приведена кривая ГПХ (гельпроникающая хроматография) полученного полибутадиена.

Пример 11 (GL883).

2 мл 1,3-бутадиена, равные примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,25 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C . Затем добавляли тетра-изобутилалюмоксан (ТИБАО) в растворе циклогексана при 30 мас.% (6,21 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, равный примерно 2,98 г) и затем комплекса $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{TGF})$ (образец GL890) (2,55 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, равного примерно 5,1 мг), полученный, как описано в примере 5. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,477 г полибутадиена, содержащего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 70%) (конверсия равна 64,5%): дополнительные характеристики способа и полученного полбутадиена приведены в табл. 1.

Пример 12 (GL892).

2 мл 1,3-бутадиена, равные примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,15 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C . Затем добавляли модифицированный метилалюмоксан (MAO-модифицированный) в растворе в толуоле (6,3 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, равного примерно 0,58 г) и после этого комплекс $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{TGF})$ (образец GL890) (2,2 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, равного примерно 5,1 мг), полученный, как описано в примере 5. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 30 мин. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,825 г полибутадиена, содержащего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 82%) (конверсия равна 58,9%): дополнительные характеристики способа и полученного полбутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 5 спектр ИК с Фурье преобразованием полученного полибутадиена (поглощение; волновые числа).

Пример 13 (ZG58).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробир-

ке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,55 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г), а после этого комплекс $VCl_3(L_2)(TGF)$ (образец ZG57) (2,15 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,3 мг), полученный, как описано в примере 6. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,372 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру (конверсия равна 26,6%): дополнительные характеристики способа и полученного полбутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 6 представлены спектры ЯМР 1H (сверху) и ЯМР ^{13}C (снизу) полученного полибутадиена.

Пример 14 (ZG59).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,55 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO-сухой) в растворе толуола (6,3 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $VCl_3(L_2)(TGF)$ (образец ZG57) (2,15 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,3 мг), полученный, как описано в примере 6. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 3 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,06 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру (конверсия равна 75,7%): дополнительные характеристики способа и полученного полбутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 7 приведены ИК-спектры с Фурье преобразованием полученного полибутадиена (поглощение; волновые числа).

На фиг. 8 приведены спектры ЯМР 1H (выше) и ЯМР ^{13}C (ниже) полученного полибутадиена.

Пример 15 (IP96).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,6 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $VCl_3(L_3)(TGF)$ (образец IP91) (2,1 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,2 мг), полученный, как описано в примере 7. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,527 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру (конверсия равна 37,6%): дополнительные характеристики способа и полученного полбутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 9 приведены ИК-спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена (поглощение; волновые числа).

Пример 16 (IP97).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,6 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO-сухой) в растворе толуола (6,3 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $VCl_3(L_3)(TGF)$ (образец IP91) (2,1 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,2 мг), полученный, как описано в примере 7. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,743 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру (конверсия равна 53,1%): дополнительные характеристики способа и полученного полбутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 10 приведен ИК-спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена (поглощение; волновые числа).

На фиг. 11 приведены спектры ЯМР 1H (выше) и ЯМР ^{13}C (ниже) полученного полибутадиена.

Пример 17 (IP92).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,45 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $VCl_3(L_4)(TGF)$ (образец GL1442) (2,25 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,5 мг), полученный, как

описано в примере 8. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,756 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру (конверсия равна 54,0%): дополнительные характеристики способа и полученного полбутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 12 приведены спектры ЯМР ^1H (выше) и ЯМР ^{13}C (ниже) полученного полибутадиена.

Пример 18 (IP93).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали на холоде (-20°C) в тестовой пробирке объемом 25 мл. Затем добавляли 7,45 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; $1,0 \times 10^{-2}$ моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $\text{VCl}_3(\text{L4})(\text{TГФ})$ (образец GL1442) (2,25 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,5 мг), полученный, как описано в примере 8. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,14 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру (конверсия равна 81,4%): дополнительные характеристики способа и полученного полбутадиена приведены в табл. 1.

На фиг. 13 приведен ИК-спектр с Фурье преобразованием полученного полибутадиена (поглощение; волновые числа).

Пример 19 (GR001).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, вводили в тестовую пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,15 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{TГФ})$ (образец GL890) (2,55 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 5,1 мг), полученный, как описано в примере 5. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 12 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,985 г полиизопрена, имеющего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 79,6%) (конверсия равна 72,4%): дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

Пример 20 (GR002).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, вводили в тестовую пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,15 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO-сухой) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{TГФ})$ (образец GL890) (2,55 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 5,1 мг), полученный, как описано в примере 5. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 2 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,098 г полиизопрена, имеющего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 83,8%) (конверсия равна 80,7%): дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

Пример 21 (ZG60).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, вводили в тестовую пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,55 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $\text{VCl}_3(\text{L2})(\text{TГФ})$ (образец ZG57) (2,15 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,3 мг), полученный, как описано в примере 6. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,450 г полиизопрена, имеющего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 69,1%) (конверсия равна 33,1%): дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 14 приведены спектры ЯМР ^1H (выше) и ЯМР ^{13}C (ниже) полученного полиизопрена.

Пример 22 (ZG61).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, вводили в тестовую пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,55 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем

добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $VCl_3(L2)(TGF)$ (образец ZG57) (2,15 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,3 мг), полученный, как описано в примере 6. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 3 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,821 г полиизопрена, имеющего в основном цис-1,4 структуру (содержание 1,4-цис звеньев равно 71,3%) (конверсия равна 60,4%): дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 15 приведен ИК-спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена (поглощение; волновые числа).

На фиг. 16 приведены спектры ЯМР 1H (выше) и ЯМР ^{13}C (ниже) полученного полиизопрена.

На фиг. 17 приведена кривая ГПХ полученного полиизопрена.

Пример 23 (IP98).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, вводили в тестовую пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,6 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $VCl_3(L3)$ (образец IP91) (2,1 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,2 мг), полученный, как описано в примере 7. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,198 г полиизопрена, имеющего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 68,5%) (конверсия равна 14,6%): дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

Пример 24 (IP99).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, вводили в тестовую пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,6 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли сухой метилалюмоксан (MAO-сухой) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $VCl_3(L3)(TGF)$ (образец IP91) (2,1 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,2 мг), полученный, как описано в примере 7. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 6 ч.

Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,413 г полиизопрена, имеющего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 70,9%) (конверсия равна 30,4%): дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 18 приведен ИК-спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена (поглощение; волновые числа).

Пример 25 (IP94).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, вводили в тестовую пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,45 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $VCl_3(L4)(TGF)$ (образец GL1442) (2,25 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,5 мг), полученный, как описано в примере 8. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 24 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,008 г полиизопрена, имеющего в основном цис-1,4 структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 70,1%) (конверсия равна 74,1%): дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

Пример 26 (IP95).

2 мл изопрена, что равно примерно 1,36 г, вводили в тестовую пробирку объемом 25 мл. Затем добавляли 7,45 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что равно примерно 0,58 г) и после этого комплекс $VCl_3(L4)(TGF)$ (образец GL1442) (2,25 мл суспензии в толуоле с концентрацией, равной 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что равно примерно 4,5 мг), полученный, как описано в примере 8. Все выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 5 ч. Затем полимеризацию останавливали путем добавления 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,401 г полиизопрена, имеющего в основном цис-1,4

структуру (содержание цис-1,4 звеньев равно 71,3%) (конверсия равна 29,5%): дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2.

На фиг. 19 приведен ИК-спектр с Фурье преобразованием полученного полиизопрена (поглощение; волновые числа).

На фиг. 20 приведены спектры ЯМР ^1H (выше) и ЯМР ^{13}C (ниже) полученного полиизопрена.

Таблица 1

Полимеризация 1,3-бутадиена с каталитическими системами, содержащими ванадиевые пиридин-иминные комплексы

Пример	время (часов)	конверсия (%)	цис-1,4 (%)	транс-1,4 (%)	1,2 (%)	M_w (гхмоль $^{-1}$)	M_w/M_n
9	24	89,7	72,0	0	28,0	157500	2,4
10	5	34,1	83,0	0	17,0	227000	2,2
11	24	64,5	70,0	0	30,0	163800	2,5
12	0,5	58,9	82,0	0	18,0	39000	2,0
13	24	26,6	24,8	11,6	63,6	60900	3,1
14	3	75,7	14,7	29,5	55,8	80100	2,6
15	24	37,6	26,7	18,8	54,5	38300	3,5
16	24	53,1	7,6	42,7	49,7	57700	2,9
17	24	54,0	25,7	14,5	59,8	49700	3,2
18	5	81,4	12,6	34,8	52,6	68000	2,6

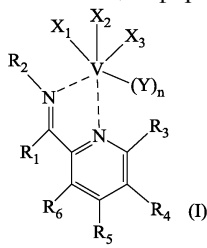
Таблица 2

Полимеризация изопрена с каталитическими системами, содержащими кислородсодержащие азотные комплексы ванадия

Пример	время (часы)	конверсия (%)	цис-1,4 (%)	транс-1,4 (%)	3,4 (%)	M_w (гхмоль $^{-1}$)	M_w/M_n
19	12	72,4	79,6	0	20,4	46500	2,6
20	2	80,7	83,8	0	16,2	55000	2,2
21	24	33,1	69,1	0	30,9	32700	2,7
22	3	60,4	71,3	0	28,7	41000	2,3
23	24	14,6	68,5	0	31,5	20600	3,8
24	6	30,4	70,9	0	29,1	22400	3,5
25	24	74,1	70,1	0	29,9	19400	3,2
26	5	29,5	71,3	0	28,7	20100	3,0

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I)



в которой при $n=0$,

R_1 представляет собой атом водорода или выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, R_2 представляет собой циклоалкильные группы, имеющие от 3 до 30 атомов углерода; или при $n=1$,

R_1 представляет собой атом водорода или выбран из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп, R_2 выбран из циклоалкильных групп, имеющих от 3 до 30 атомов углерода, или из арильных групп, выбранных из фенила, 2-метилфенила, 2,4,6-триметилфенила, 2,6-диизопропилфенила, метоксифенила, гидроксифенила, фенилоксифенила, фторфенила, пентафторфенила, хлорфенила, бромфенила, диметиламинофенила, нафтила, фенантрена, антрацена;

R_3 , R_4 , R_5 и R_6 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом водорода или выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} -алкильных групп;

X_1 , X_2 и X_3 , одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом галогена, вы-

бранного из хлора, брома, йода;

Y представляет собой простой эфир, выбранный из диэтилового эфира, тетрагидрофурана (ТГФ), диметоксизтана.

2. Ванадиевый пиридин-иминный комплекс общей формулы (I) по п.1, в которой

R₁ представляет собой атом водорода или выбран из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-, предпочтительно C₁-C₁₅-алкильных групп, предпочтительно является метилом;

R₂ выбран из циклоалкильных групп, имеющих от 3 до 30 атомов углерода, предпочтительно является циклогексилом; или из арильных групп, выбранных из 2,6-диизопропилфенила, 2-метилфенила, 2,4,6-триметилфенила;

R₃, R₄, R₅ и R₆, являясь одинаковыми, представляют собой атом водорода;

X₁, X₂ и X₃, являясь одинаковыми, представляют собой атом галогена, предпочтительно хлор;

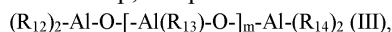
Y представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ);

n составляет 1.

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

(a) по меньшей мере один ванадиевый пиридин-иминный комплекс по п.1 общей формулы (I);

(b) по меньшей мере один со-катализатор, выбранный из алюмоксанов общей формулы (III)

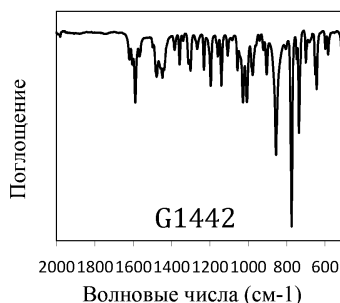


в которой R₁₂, R₁₃ и R₁₄, одинаковые или отличающиеся друг от друга, представляют собой атом водорода, или атом галогена, выбранного из хлора, брома, йода, фтора; или выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀-алкильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомов кремния или германия; и m представляет собой целое число, находящееся в диапазоне от 0 до 1000.

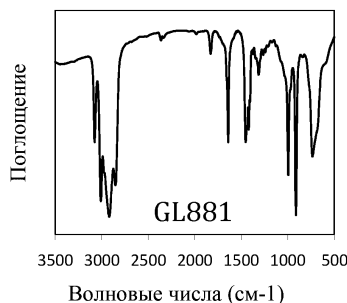
4. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.3, в которой указанный алюмоксан общей формулы (III) представляет собой метилалюмоксан (MAO) как таковой, или в сухой форме (MAO-сухой), или модифицированный (MAO-модифицированный), тетра-изобутилалюмоксан (TIBAO).

5. Способ (со)полимеризации сопряженных диенов, в котором (со)полимеризацию сопряженных диенов проводят в присутствии каталитической системы по п.3 или 4.

6. Способ полимеризации 1,3-бутадиена или изопрена, в котором полимеризацию 1,3-бутадиена или изопрена проводят в присутствии каталитической системы по п.3 или 4.

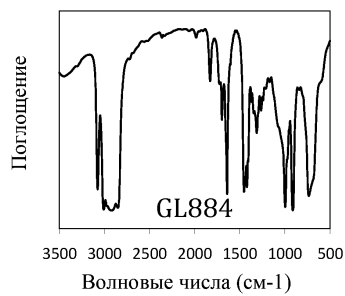


Фиг. 1

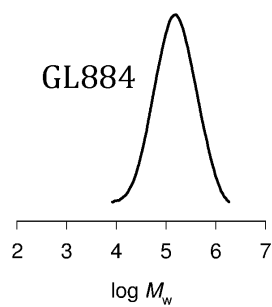


Фиг. 2

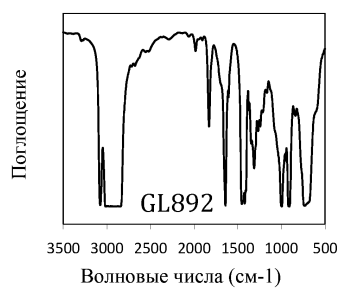
037360



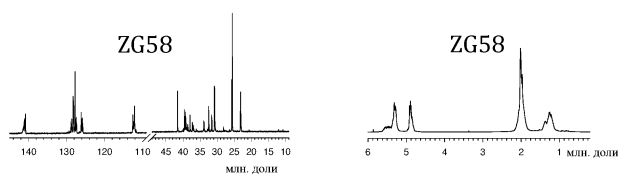
Фиг. 3



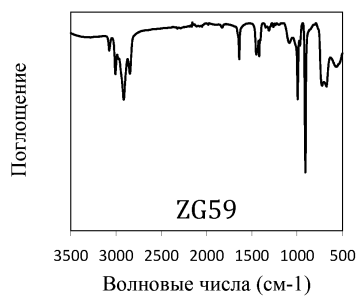
Фиг. 4



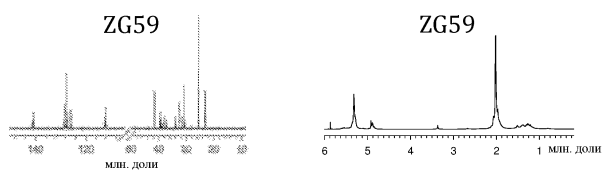
Фиг. 5



Фиг. 6

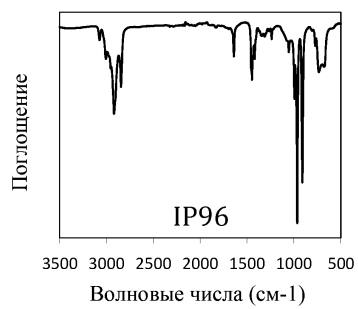


Фиг. 7

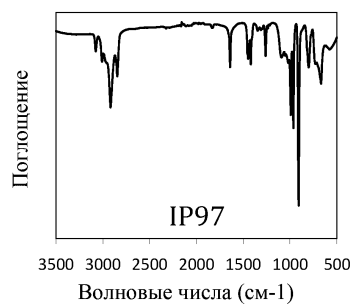


Фиг. 8

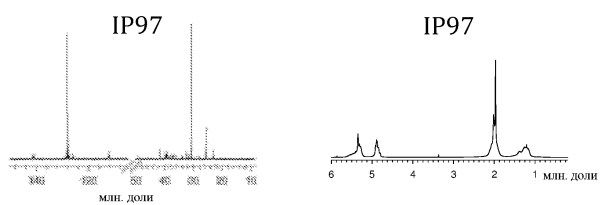
037360



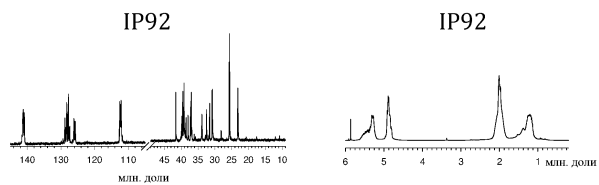
Фиг. 9



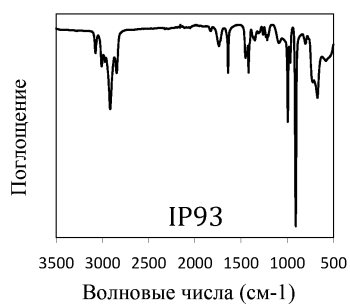
Фиг. 10



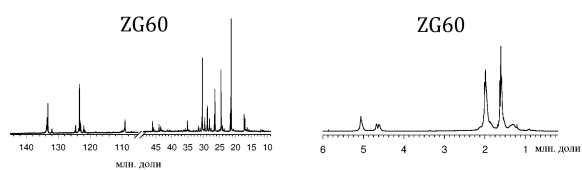
Фиг. 11



Фиг. 12

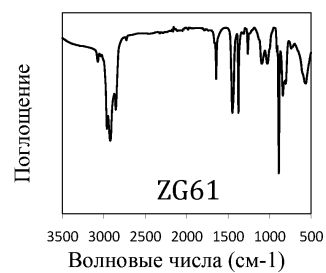


Фиг. 13

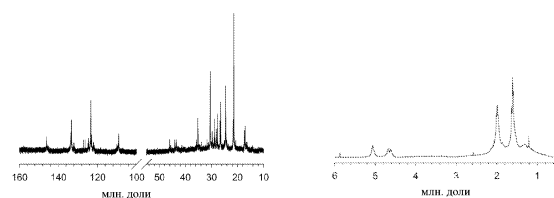


Фиг. 14

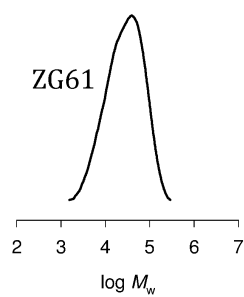
037360



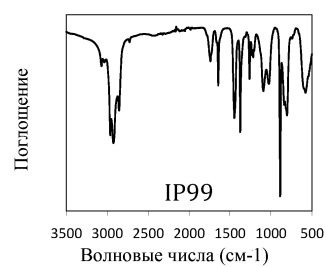
Фиг. 15



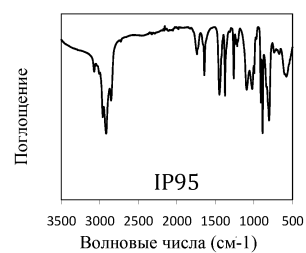
Фиг. 16



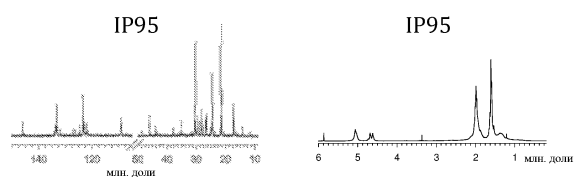
Фиг. 17



Фиг. 18



Фиг. 19



Фиг. 20

