

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039462**(13) **B9**

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

- (15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в биб. данных, код ИНИД (72)
исправления в формуле: п.2
- (48) Дата публикации исправления
2022.02.21, Бюллетень №2'2022
- (45) Дата публикации и выдачи патента
2022.01.28
- (21) Номер заявки
201990858
- (22) Дата подачи заявки
2018.01.18

- (51) Int. Cl. **C07F 15/02** (2006.01)
C07C 251/08 (2006.01)
C08F 36/00 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)

**(54) ОКСО-АЗОТСОДЕРЖАЩИЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА,
ВКЛЮЧАЮЩАЯ УКАЗАННЫЙ ОКСО-АЗОТСОДЕРЖАЩИЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА,
И СПОСОБ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ**

- (31) **102017000006307**
(32) **2017.01.20**
(33) **IT**
(43) **2019.12.30**
(86) **PCT/IB2018/050308**
(87) **WO 2018/134757 2018.07.26**
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT)
- (72) Изобретатель:
**Соммацци Анна, Пампалони Гвидо,
Риччи Джованни, Масси Франческо,
Ренили Филиппо (IT)**
- (74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В. (RU)**

- (56) J. L. Vats: "XRN = 17326029", Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1 January 1984 (1984-01-01), pages 69-82, XP055387482, Retrieved from the Internet: URL:www [retrieved on 2017-07-04] abstract
JP-A-2005200305
Maurice S; Brookhart ET AL.: "Polymerization of olefinic compounds by polymerization catalyst complexes

containing phosphino, amino, or imino groups", WO 02059165 A2, 1 August 2002 (2002-08-01), pages 1-2, XP055387530, Retrieved from the Internet: URL:www [retrieved on 2017-07-04] abstract -& WO 02/059165 A2 (DU PONT [US]; BROOKHART MAURICE S [US]; KUNITSKY KEITH [US]; MALINOSKI) 1 August 2002 (2002-08-01)

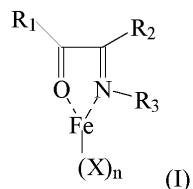
BINOTTI B. ET AL.: "Cationic olefin Pd(II) complexes bearing @a-iminoketone N,O-ligands: synthesis, intramolecular and interionic characterization and reactivity with olefins and alkynes", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMIS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 689, no. 3, 9 February 2004 (2004-02-09), pages 647-661, XP004487855, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/J.JORGANCHEM.2003.11.020 abstract

HENK VAN DER POEL ET AL.: "Synthesis and Characterization of 1-Iminopropan-2-one and 2-Iminobutan-3-one Compounds, RC(O)C(NR')R", SYNTHETIC COMMUNICATIONS, vol. 8, no. 5, 1 January 1978 (1978-01-01), pages 305-313, XP055387514, PHILADELPHIA, PA; US ISSN: 0039-7911, DOI: 10.1080/00397917808065626 * equation (1) * page 309, paragraph 3 page 311

HONGREN CHEN ET AL.: "Fluorocarbon and Hydrocarbon N-Heterocyclic (C5-C7) Imidazole-Based Liquid Crystals", CHEMISTRY - AN ASIAN JOURNAL, vol. 9, no. 12, 26 September 2014 (2014-09-26), pages 3418-3430, XP055387518, DE ISSN: 1861-4728, DOI: 10.1002/asia.201402576 page 3428, column 2, line 3 - line 6

- (57) Оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I)

B9**039462****039462****B9**



где R_1 и R_2 , одинаковые или разные, выбраны из линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп; R_3 представляет собой фенильные группы, необязательно замещенные одной или более линейных или разветвленных C_1 - C_{20} алкильных групп; X , будучи одинаковым, представляет собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода; n равно 2 или 3. Указанный оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), можно преимущественно использовать в каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов.

039462
B9

039462
B9

Изобретение относится к оксо-азотсодержащему комплексу железа. В частности, настоящее изобретение относится к оксо-азотсодержащему 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 оксо-азотсодержащий 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 стереоспецифической полимеризацией 1,3-бутадиена (т.е. 1,4-цис, 1,4-транс, 1,2-синдиотактический, 1,2-изотактический, 1,2-атактический полимеры, полимеры со смешанной структурой 1,4-цис/1,2 с переменным содержанием 1,2-звеньев), промышленно производят и продают только 1,4-цис-полибутадиен и 1,2-синдиотактический полибутадиен. Дополнительные подробности об указанных полимерах можно найти, например, в:

Takeuchi Y. et al., "New Industrial Polymers", "American Chemical Society Symposium Series" (1974), Vol. 4, page 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, page 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, page 537-590; Kerns M. et al., "Butadiene Polymers", "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (2003), Mark H. F. Ed., Wiley, Vol. 5, page 317-356.

Как правило, 1,4-цис-полибутадиен получают с помощью способов полимеризации, в которых используются различные каталитические системы, содержащие 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, когда изменяют их состав, они способны 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, page 53-108; Thiele S. K. H. et al., "Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews" (2003), C43, page 581-628; Osakada, K. et al., "Advanced Polymer Science" (2004), Vol. 171, page 137-194; Friebe L. et al., "Advanced Polymer Science" (2006), Vol. 204, page 1-154.

Также были изучены катализаторы на основе железа (Fe), которые полезны для (со)полимеризации сопряженных диенов. Одно из первых исследований в литературе по каталитическим системам, включающим катализаторы на основе железа (Fe), касалось полимеризации 1,3-бутадиена 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, page 65-76. Указанная каталитическая система способна обеспечить бинарный полибутадиен со смешанной 1,4-цис/1,2-структурой с одинаковым содержанием 1,4-цис и 1,2-звеньев.

В патенте США US 6160063 описана каталитическая система, полученная в результате комбинации или реакции соединения, содержащего железо (например, карбоксилат железа, β -дикетонат железа, алкоксид железа, арилалкоксид железа), органического соединения магния 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 US 6180734 описана каталитическая система, полученная в результате комбинации или реакции соединения, содержащего железо (например, карбоксилат железа, β -дикетонат железа, алкоксид железа, арилалкоксид железа), циклического гидрофосфита и органического соединения алюминия. Вышеупомянутая каталитическая система особенно полезна для полимеризации 1,3-бутадиена для получения 1,2-синдиотактического полибутадиена.

В патенте США US 6211313 описана каталитическая система, полученная в результате комбинации или реакции 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 US 6277779 описана каталитическая система, полученная в результате комбинации или реакции соединения, содержащего железо (например, карбоксилат железа, β -дикетонат железа, алкоксид железа, арилалкоксид железа), дигидрокарбилгидрофосфита и органического соединения алюминия. Вышеупомянутая каталитическая система особенно полезна для полимеризации 1,3-бутадиена для получения 1,2-синдиотактического полибутадиена, имеющего температуру плавления, которая может

изменяться от 100 до 200°C в соответствии с компонентами и соотношениями между различными компонентами, присутствующими в указанной каталитической системе.

В патентах США US 6284702 и US 6388030 описана каталитическая система, полученная в результате комбинации или реакции соединения, содержащего железо (например, карбоксилат железа, β -дикетонат железа, алкоксид железа, арилалкоксид железа), органического соединения магния и дигидрокарбилгидрофосфита. Вышеупомянутая каталитическая система особенно полезна для полимеризации 1,3-бутадиена для получения 1,2-синдиотактического полибутадиена с температурой 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, железо-диэтил-бис (2,2'-бипиридин) $[\text{FeEt}_2(\text{bipy})_2]$ и метилалюмоксан (МАО) или содержащие различные комплексы дихлорида железа (FeCl_2) с бидентатными аминами (например, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином (tmeda), N,N'-диметилэтилендиамином (dmeda), 2,2'-бипиридином (bipy), 1,10-фенантролином (phen)) и соединения алюминия (например, алкилы алюминия (AlR_3 , в которых R представляет собой этил, изобутил), метилалюмоксан (МАО)), чрезвычайно активны при (со)полимеризации сопряженных диенов, как описано, например, в международной заявке на патент WO 02/102861 или в Bazzini C. et al., "Macromolecular Rapid Communications" (2002), Vol. 23(15), page 922-927; Bazzini C et al., "Polymer Communication" (2004), Vol. 45, page 2871-2875; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2003), Vol. 204-205, page 287-293; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, Issues 5-6, page 661-676. Такие каталитические системы способны обеспечивать полибутадиены с преобладающими 1,2-структурами; в частности, полибутадиены, полученные при низких температурах, имеют приблизительно на 90% 1,2-структуру и 50% приходится на синдиотактическую пентадную структуру, причем содержание 1,2-звеньев и синдиотактической пентадной структуры снижается с увеличением температуры полимеризации. Кроме того, полибутадиены, полученные с помощью вышеупомянутых каталитических систем, имеют очень высокую среднечисловую молекулярную массу (M_w) и довольно малый индекс полидисперсности (PDI), который представляет собой отношение M_w/M_n (M_n = среднечисленная молекулярная масса), например, в диапазоне от 1 до 2, что указывает на "псевдоживую" природу указанных каталитических систем, которые обозначены как "одноцентровые". Наблюдалось также значительное влияние природы аминного лиганда на каталитическую активность указанных каталитических систем: в частности, каталитическая активность уменьшается по мере увеличения стерического объема лиганда. Кроме того, на каталитическую активность также может влиять тип соединения алюминия: фактически было отмечено, что при использовании метилалюмоксана (МАО) наблюдают увеличение содержания 1,2-звеньев при тех же условиях полимеризации. Кроме того, вышеупомянутые каталитические системы оказались чрезвычайно активными и селективными не только при полимеризации 1,3-бутадиена, а также при (со)полимеризации других сопряженных диенов, таких как, например, изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, обеспечивая (со)полимеры с различной структурой, такие как, например, 3,4-синдиотактический полиизопрен, поли(2,3-диметил-1,3-бутадиен)-1,4-цис, поли(3-метил-1,3-пентадиен)-Е-1,2-синдиотактический.

Каталитические системы, включающие комплексы железа с терпиридином [например, $\text{FeCl}_3(\text{terpyridine})$] в сочетании с соответствующими алкилирующими агентами, пригодны для стереоспецифической полимеризации сопряженных диенов: указанные каталитические системы проявляют дискретную каталитическую активность и способны обеспечивать полибутадиены с 1,4-транс структурой, как описано, например, в Nakayama Y. et al., "Macromolecules" (2003), Vol. 36 (21), page 7953-7958.

Каталитические системы, полученные путем комбинации карбоксилатов железа (III) (например, 2-этилгексаноата железа (III) $[\text{Fe}(2\text{-EHA})_3]$) с триизобутилалюминием (Al^iBu_3) в гексане в присутствии фосфатов (например, триэтилфосфата), способны полимеризовать 1,3-бутадиен в полибутадиен с преимущественно 1,2-структурой и высокой степенью синдиотактичности, как описано, например, в Gong D. et al., "Polymer" (2009), Vol. 50, page 5980-5986.

Каталитические системы, включающие комплексы, полученные из хлорида железа (III) (FeCl_3) или из тетрагидрата хлорида железа (III) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) с замещенным 2,6-бис[1-(иминофенил)этил]пиридином или 2,6-бис(имино)пиридином в присутствии метилалюмоксана (МАО), способны обеспечивать полибутадиены с высоким содержанием 1,4-транс-структуры (>90%) или смешанной 1,4-транс/1,4-цис-структуры, в зависимости от каталитической системы, используемой, как описано, например, в Gong D. et al., "Polymer" (2009), Vol. 50, page 6259-6264; Gong D. et al., "Inorganica Chimica Acta" (2011), Vol. 373, Issue 1, page 47-53. Каталитические системы, содержащие комплексы, полученные из хлорида железа (III) (FeCl_3) или из тетрагидрата хлорида железа (III) ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) с замещенным 2,6-бис[1-(2-бензимидазоллил)]пиридином или 2,6-бис(пирозол)пиридином в присутствии модифицированного метилалюмоксана (ММАО) или диэтилалюминия хлорида (AlEt_2Cl), способны обеспечивать полибутадиены с другой структурой, т.е. 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, page 10-18.

Клешневидные бис-иминные комплексы железа (II) $[\text{Fe}(\text{II})]$ в сочетании с алкилалюминием [напри-

мер, триметилалюминием (AlMe_3)] способны обеспечивать полибутадиены по существу с 1,4-цис-структурой (>70%), как описано, например, в Zhang J. et al., "Dalton Transactions" (2012), Vol. 41, page 9639-9645.

Каталитические системы, содержащие иминпиридиновые комплексы железа (II), алкилалюминий (например, AlR_3 , в которых R представляет собой этил, трет-бутил) и соли бора, способны полимеризовать изопрен в полиизопрен с высоким содержанием 1,4-транс-структуры, как описано, например, в Raynaud J. et al., "Angewandte Chemie International Edition" (2012), Vol. 51, page 11805-11808; или в международной патентной заявке WO 2012/109343.

Каталитические системы, содержащие комплексы железа (II) с замещенным 2-пиразол-1,10-фенантролином и алкилалюминий (например, AlR_3 , в котором R представляет собой этил, трет-бутил, октил), характеризуются высокой каталитической активностью и селективностью и способны обеспечить полибутадиены с высоким содержанием 1,4-транс-структуры, как описано, например, в Wang B. et al., "Polymer" (2013), Vol. 54, page 5174-5181.

Каталитические системы, содержащие комплексы железа (II) с 2-[N-арилкарбоксимидоилхлорид] хинолином и алкилалюминий [например, AlR_3 , в котором R представляет собой этил, трет-бутил; или метилалюмоксан (MAO)], характеризуются низкой каталитической активностью и способны обеспечить полибутадиены с высоким содержанием 1,4-цис-структуры, как описано, например, BLiu H. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2014), Vol. 391, page 25-35.

Каталитические системы, содержащие комплексы железа (II) с 2,6-бис(диметил-2-оксазолин-2-ил)пиридином и алкилалюминий [например, AlR_3 , в котором R представляет собой этил, изо-бутил; 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, page 78-84.

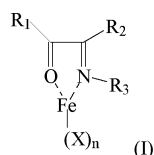
Наконец, полибутадиены с "мягкими/твердыми" стереоблоками со смешанной 1,4-цис/1,2-структурой получали с использованием каталитической системы 2-этилгексаноат железа/триизобутилалюминий/диэтилфосфат [$\text{Fe}(2\text{-EHA})_3/\text{Al}^i\text{Bu})_3/\text{DEP}$] путем соответствующего изменения соотношения 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, page 1182-1188.

Поскольку (со)полимеры сопряженных диенов, в частности, полибутадиен и полиизопрен, могут быть преимущественно использованы в различных секторах, таких как, например, в автомобильном секторе для производства шин, в частности, протекторов шин, а также в обувной промышленности (например, для изготовления подошв обуви), исследование новых каталитических систем, способных обеспечить получение указанных (со)полимеров, все еще представляет большой интерес.

Заявитель столкнулся с проблемой нахождения нового оксо-азотсодержащего комплекса железа для использования в каталитической системе, способной обеспечить (со)полимеры сопряженных диенов, таких как, например, линейный или разветвленный полибутадиен или линейный или разветвленный полиизопрен, со смешанной структурой, в частности, полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис и 1,2-звеньев (т.е. содержание 1,4-цис и 1,2-звеньев составляет $\geq 90\%$, предпочтительно равно 100%) и полиизопрен с преобладающим содержанием 1,4-цис и 3,4-звеньев (т.е. содержание 1,4-цис и 3,4-звеньев составляет $\geq 90\%$, предпочтительно равно 100%).

Заявитель обнаружил новый оксо-азотсодержащий комплекс железа общей формулы (I), определенной ниже, который может быть использован в каталитической системе, способной обеспечивать (со)полимеры сопряженных диенов, таких как, например, линейный или разветвленный полибутадиен или линейный или разветвленный полиизопрен со смешанной структурой, в частности, полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис и 1,2-звеньев (т.е. содержание 1,4-цис и 1,2-звеньев составляет >90%, предпочтительно равно 100%) и полиизопрен с преобладающим содержанием 1,4-цис и 3,4-звеньев (то есть содержание 1,4-цис и 3,4-звеньев составляет $\geq 90\%$, предпочтительно равно 100%). Фактически, указанная каталитическая система позволяет модулировать микроструктуру сопряженных диеновых (со)полимеров, то есть содержание 1,4-цис, 1,4-транс и 1,2-звеньев в полибутадиене и содержание 1,4-цис, 1,4-транс и 3,4-звеньев в полиизопрене, в зависимости от различных конечных применений (например, для изготовления шин или для изготовления подошв обуви).

Соответственно, предметом настоящего изобретения является оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I)



где R_1 и R_2 , одинаковые или разные, выбраны из линейных или разветвленных $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ алкильных групп;

R_3 представляет собой фенильные группы, необязательно замещенные одной или более линейных

или разветвленных C_1-C_{20} алкильных групп;

X, будучи одинаковым, представляет собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода;
n равно 2 или 3.

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

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения термин "включающий" также включает термины "который по существу состоит из" или "который состоит из".

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения термин " C_1-C_{20} алкильные группы" означает алкильные группы, имеющие от 1 до 20 атомов углерода, линейные или разветвленные. Конкретными 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.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения термин "необязательно галогенированные C_1-C_{20} алкильные группы" означает алкильные группы, имеющие от 1 до 20 атомов углерода, линейные или разветвленные, насыщенные или ненасыщенные, в которых по меньшей мере один из атомов водорода замещен атомом галогена, таким как, например, фтор, хлор, бром, предпочтительно фтор, хлор. Конкретными примерами C_1-C_{20} алкильных групп, необязательно галогенированных, 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 последующей формулы изобретения термин "циклоалкильные группы" означает циклоалкильные группы, имеющие от 3 до 30 атомов углерода. Указанные циклоалкильные группы могут быть возможно замещены одной или несколькими группами, одинаковыми или различными, выбранными из следующих групп: атомов галогена, гидроксильных групп, C_1-C_{12} алкильных групп; C_1-C_{12} алкоксильных групп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Конкретными примерами циклоалкильных групп являются следующие группы: циклопропил, 2,2-дифторциклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, гексаметилциклогексил, пентаметилциклопентил, 2-циклооктилэтил, метилциклогексил, метоксициклогексил, фторциклогексил, фенилциклогексил.

Для целей настоящего описания и последующей формулы изобретения термин "арильные группы" означает карбоциклические ароматические группы. Указанные арильные группы могут быть возможно замещены одной или несколькими группами, одинаковыми или различными, выбранными из следующих групп: атомов галогена, таких как, например, фтор, хлор, бром; гидроксильных групп, C_1-C_{12} алкильных групп; C_1-C_{12} алкоксильных групп; цианогрупп; аминогрупп; нитрогрупп. Конкретными примерами арильных групп являются следующие группы: фенил, метилфенил, триметилфенил, метоксифенил, гидроксифенил, фенилоксифенил, фторфенил, пентафторфенил, хлорфенил, бромфенил, нитрофенил, диметиламинофенил, нафтил, фенилнафтил, фенантрен, антрацен.

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения в указанном оксо-азотсодержащем комплексе железа, имеющем общую формулу (I):

R_1 и R_2 одинаковы и выбраны из линейных или разветвленных C_1-C_{20} алкильных групп, предпочтительно представляют собой металльную группу;

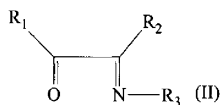
R_3 выбран из фенильных групп, необязательно замещенных линейными или разветвленными C_1-C_{20} алкильными группами, предпочтительно замещенными одной или более металльными, этильными, изопропильными, трет-бутильными группами;

X одинаковы и представляют собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор;

n равно 2 или 3.

Оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), можно рассматривать в соответствии с настоящим изобретением в любой физической форме, такой как, например, выделенная и очищенная твердая форма, форма, сольватированная с подходящим растворителем, или форма, которая нанесена на подходящие органические или неорганические твердые вещества, предпочтительно имеющие гранулированную или порошкообразную физическую форму.

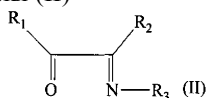
Оксо-азотсодержащий комплекс железа общей формулы (I) получают исходя из лигандов общей формулы (II)



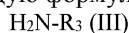
где R_1 и R_2 , одинаковые или разные, представляют собой атом водорода, или они выбраны из линейных или разветвленных необязательно галогенированных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, необязательно замещенных циклоалкильных групп, необязательно замещенных арильных групп;

R_3 представляет собой атом водорода, или он выбран из линейных или разветвленных необязательно галогенированных C_1-C_{20} , предпочтительно C_1-C_{15} алкильных групп, необязательно замещенных циклоалкильных групп, необязательно замещенных арильных групп.

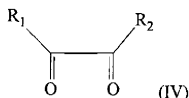
Соответственно, лиганд общей формулы (II)



в котором R_1 , R_2 и R_3 имеют значения, указанные выше, включающему взаимодействию по меньшей мере одного первичного амина, имеющего общую формулу (III)



в котором R_3 имеет значения, указанные выше, по меньшей мере с одним соединением, имеющим общую формулу (IV)



в котором R_1 и R_2 имеют такие же значения, как описано выше;

получают в присутствии воды, при температуре в интервале от 18 до 30°C, предпочтительно при комнатной температуре, в течение периода времени от 1 ч до 10 суток, предпочтительно в интервале от 1,5 ч до 8 суток.

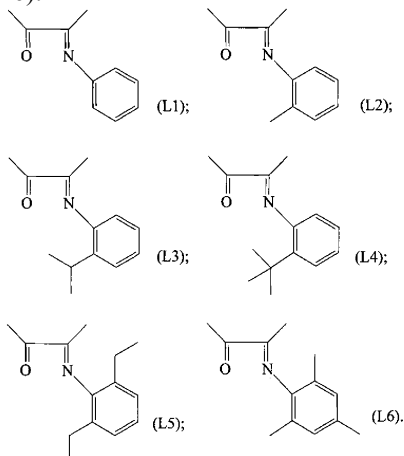
Указанный первичный амин, имеющий общую формулу (III), и указанное соединение, имеющее общую формулу (IV), можно использовать в молярном соотношении в диапазоне от 1:10 до 1:2, предпочтительно в диапазоне от 1:5 до 1:1,5. В целях получения лиганда общей формулы (II) с высокой чистотой указанный способ может включать стадию фракционной перегонки.

Вода, используемая в вышеупомянутом способе, предпочтительно представляет собой дистиллированную воду.

Конкретными примерами первичных аминов, имеющих общую формулу (III), используемых в указанном выше способе, являются следующие амины: анилин, о-толуидин, м-толуидин, п-толуидин, 2-изопропиланилин, 2-трет-бутиланилин, 2-этиланилин, 2,6-диметиланилин, 2,6-диэтиланилин, 2,4,6-триметиланилин, бензиламин, циклогексиламин или их смеси.

Конкретными примерами соединений, имеющих общую формулу (IV), являются следующие соединения: 2,3-бутандион, 1-фенил-1,3-бутандион, метилглиоксаль, 2,3-пентандион, 2,3-гександион или их смеси.

Конкретными примерами лигандов, имеющих общую формулу (II), являются соединения, которые имеют следующие формулы (L1)-(L6):



Оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), может быть получен в соответствии со способами, известными из уровня техники. Например, указанный оксо-азотсодержащий комплекс железа может быть получен взаимодействием соединений железа, имеющих общую формулу $\text{Fe}(\text{X})_2$ или $\text{Fe}(\text{X})_3$, где X представляет собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор, как таковых или в комплексе с простыми эфирами (например, диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном (ТГФ), 1,2-диметоксизтаном) или с водой, с лигандами, имеющими формулы (L1)-(L6), указанными выше, при молярном соотношении лиганд (L)/железо (Fe) в диапазоне от 1 до 2, предпочтительно в присутствии по меньшей мере одного растворителя, который может быть выбран, например, из хлорированных растворителей (например, дихлорметан), эфиров (например, тетрагидрофуран (ТГФ), 1,2-диметоксизтан), спиртов (например, бутанол), углеводородных растворителей (например, гексан) или их смесей, при комнатной температуре или выше таковой. Полученный таким образом оксо-азотсодержащий комплекс железа может быть далее выделен с помощью известных способов, таких как, например, выпаривание растворителя (например, в вакууме), с последующей промывкой растворителем (например, гептаном) и сушкой (например, в вакууме). Более подробные сведения о способе получения указанного оксо-азотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I), можно найти в сле-

дующих примерах.

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

Как было упомянуто выше, настоящее изобретение также относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, включающей указанный оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I).

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

(a) по меньшей мере один оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I);

(b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических соединений элемента M', отличного 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.

Следует отметить, что для целей настоящего изобретения и нижеследующей формулы изобретения, термин "Периодическая Таблица Элементов" относится к "Периодической Таблице Элементов IUPAC", версия от 22 июня 2007 года, которая доступна на следующем веб-сайте: www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf.

В предпочтительном воплощении настоящее изобретение относится к каталитической системе для (со)полимеризации сопряженных диенов, включающей:

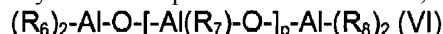
(a) по меньшей мере один оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I);

(b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из кислородсодержащих органических соединений (b₂) элемента M', отличного от углерода, причем указанный элемент M' выбран из элементов, принадлежащих к 13 группе Периодической таблицы элементов.

Как правило, образование каталитической системы, включающей оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), и сокатализатор (b), предпочтительно проводят в инертной жидкой среде, более предпочтительно в углеводородном растворителе. Выбор оксо-азотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I), и сокатализатора (b), а также конкретная используемая методология могут изменяться в зависимости от молекулярных структур и желаемого результата, как сообщается в соответствующей литературе, доступной специалисту в данной области для других комплексов переходных металлов с иминными лигандами, например, в: Johnson L.K. et al., "Journal of the American Chemical Society" (1995), Vol. 117, pg. 6414-6415; и в van Koten G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry" (1982), Vol. 21, pg. 151-239;

В соответствии с предпочтительным воплощением настоящего изобретения указанный сокатализатор (b) может быть выбран из (b₂) кислородсодержащих органических соединений элемента M', отличного от углерода, принадлежащего к 13 или 14 группам Периодической Таблицы Элементов, предпочтительно из алюминия, галлия, олова. Указанные кислородсодержащие органические соединения (b₂) могут быть определены как органические соединения элемента M', где последний связан по меньшей мере с одним атомом кислорода и по меньшей мере с одной органической группой, включающей алкильную группу, имеющую от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно метилом.

В соответствии с особенно предпочтительным воплощением указанные металлоорганические кислородсодержащие соединения (b₂) могут быть выбраны из алюмоксанов, имеющих общую формулу (VI):



где R₆, R₇ и R₈, одинаковые или разные, представляют собой атом водорода или атом галогена, такой 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 чем одним 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 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 (MAO) 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 (VI), могут быть приведены в контакт с оксо-азотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I) в таких пропорциях, что молярное соотношение между алюминием (Al), содержащимся в алюмоксане, имеющим общую формулу (VI), и железом, содержащимся в оксо-азотсодержащем комплексе, имеющим общую формулу (I),

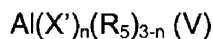
(I), может находиться в интервале от 10 до 10000, предпочтительно от 100 до 5000. Последовательность, с которой оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), и алюминоксид, имеющий общую формулу (VI), приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

Наряду с вышеупомянутыми предпочтительными алюминоксидными соединениями, имеющими общую формулу (VI), соединения (b₂) в соответствии с настоящим изобретением также включают галлоксиды, где в общей формуле (VI) вместо алюминия находится галлий, и станноксиды, где в общей формуле (VI) вместо алюминия находится олово, которые, как известно, используют в качестве сокатализаторов для полимеризации олефинов в присутствии металлоценовых комплексов. Более подробная информация относительно упомянутых галлоксидов и станноксидов может быть найдена, например, в патентах США US 5128295 и US 5258475.

Конкретными примерами алюминоксидов, имеющих общую формулу (VI), которые особенно полезны для целей настоящего изобретения, являются следующие алюминоксиды: метилалюмоксид (MAO), этилалюмоксид, н-бутилалюмоксид, тетраизобутилалюмоксид (TIBAO), трет-бутилалюмоксид, тетра-(2,4,4-триметил-пентил)алюмоксид (TIOAO), тетра-(2,3-диметил-бутил)алюмоксид (TDMBAO), тетра-(2,3,3-триметил-бутил)алюмоксид (TTMBAO). Особенно предпочтительным является метилалюмоксид (MAO).

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

Сокатализатор (b) может быть выбран из (b1) соединений алкилалюминия, имеющих общую формулу (V):



где X' представляет собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, фтор; R₅, одинаковые или разные, представляют собой атом водорода или выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более чем одним атомом кремния или германия; и n представляет собой целое число от 0 до 2.

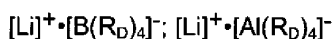
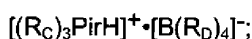
Конкретными примерами соединений алкилалюминия, имеющих общую формулу (V), особенно пригодных для целей настоящего изобретения, являются следующие соединения: триметилалюминий, три-(2,3,3-триметилбутил)алюминий, три-(2,3-диметилгексил)алюминий, три-(2,3-диметилбутил)алюминий, три-(2,3-диметилпентил)алюминий, 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-н-пропилалюминий, триизо-пропилалюминий, три-(2-пропил-3-метилбутил)алюминий, три-(2-изопропил-3-метилбутил)алюминий, три-н-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-(пента-фторфенил)пропил]-алюминий, три-(2,2-дифенилэтил)алюминий, три-(2-фенилметилпропил)алюминий, трипентилалюминий, тригексилалюминий, трицикло-гексилалюминий, триоктилалюминий, диэтилалюминийгидрид, ди-н-пропилалюминийгидрид, ди-н-бутил-алюминийгидрид, диизобутилалюминийгидрид (DIBAH), дигексилалюминийгидрид, диизогексил-алюминийгидрид, диоктилалюминийгидрид, диизооктилалюминийгидрид, этилалюминийдигидрид, н-пропилалюминийдигидрид, изобутилалюминийдигидрид, диэтилалюминийхлорид (DEAC), моноэтилалю-минийдихлорид (EADC), диметилалюминийхлорид, диизобутил-алюминийхлорид, изобутилалюми-нийдихлорид, этилалюминийсесквихлорид (EASC), а также соответствующие соединения, где один из углеводородных заместителей замещен атомом водорода, и один или два из углеводородных заместите-лей замещены изобутильной группой. Особенно предпочтительны диизобутилалюминийгидрид (DIBAH), диэтилалюминийхлорид (DEAC), моноэтилалюминийдихлорид (EADC), этилалюминийсеск-вихлорид (EASC).

Предпочтительно, что для образования каталитической системы для (со)полимеризации в соответ-ствии с настоящим изобретением, соединения алкилалюминия, имеющие общую формулу (V), могут быть приведены в контакт с оксо-азотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I), в таких пропорциях, что молярное соотношение между железом, содержащимся в оксо-азотсодержащем комплексе железа, имеющим общую формулу (I), и алюминием, содержащимся в соединениях алкила-люминия, имеющих общую формулу (V), может находиться в интервале от 5 до 5000, предпочтительно от 10 до 1000. Последовательность, с которой оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), и соединения алкилалюминия, имеющие общую формулу (V), приводят в контакт друг с другом, не имеет особого значения.

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

Кроме того, указанный сокатализатор (b) может быть выбран из (b₃) соединений или смесей металлоорганических соединений элемента M', отличного от углерода, способных реагировать с оксоазотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I), путем извлечения из него заместителя X₁ или X₂, связанного с ним 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), координированный лигандом, и некоординированного органического аниона, содержащего металл M', отрицательный заряд которого делокализован по многоцентровой структуре.

В соответствии с предпочтительным воплощением по настоящему изобретению 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, Pir представляет собой пиррольный радикал, возможно замещенный.

Предпочтительно, при использовании для образования каталитической системы для (со)полимеризации в соответствии с настоящим изобретением, соединения или смеси соединений (b₃), могут быть приведены в контакт с оксоазотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I), в таких пропорциях, что молярное соотношение между металлом (M¹), содержащимся в соединениях или смесях соединений (b₃), и железом (Fe), содержащимся в оксоазотсодержащем комплексе железа, имеющем общую формулу (I), находится в интервале от 0,1 до 15, предпочтительно от 0,5 до 10, более предпочтительно от 1 до 6. Последовательность, с которой оксоазотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), 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 оксоазотсодержащем комплексе железа, имеющем общую формулу (I), отличаются от алкила, должны быть использованы в комбинации с алюмоксаном, имеющим общую формулу (VI), таким как, например, метилалюмоксан (MAO) или, предпочтительно, с алкилалюминием, имеющим общую формулу (IV), более предпочтительно с триалкилалюминием, имеющим от 1 до 8 атомов углерода в каждом алкильном остатке, таким как, например, триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий (TIBA).

Примеры методик, 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, который, однако, не ограничивает общий объем настоящего изобретения:

(m₁) контакт оксоазотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I), где по меньшей мере один из X₁ и X₂ в оксоазотсодержащем комплексе железа, имеющем общую формулу (I), представляет собой алкильную группу, с по меньшей мере 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 делокализовать отрицательный заряд;

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

(m₃) контакт и взаимодействие оксоазотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I) по меньшей мере с одним триалкилалюминием или одним алкилалюминийгалогенидом, используемыми в избытке при молярном соотношении от 10/1 до 1000/1, предпочтительно от 100/1 до 500/1, которые могут быть представлены формулой AlR^mZ_{3-m}, где R^m представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу C₁-C₈, или их смесь, 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 (Fe), содер-

жащимся в оксо-азотсодержащем комплексе железа, имеющем общую формулу (I), 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 оксо-азотсодержащего комплекса железа, имеющего общую формулу (I), 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., "ChemicalReviews" (1988), Vol. 88, pg. 1405-1421;

S. H. Stares, "ChemicalReviews" (1993), Vol. 93, pg. 927-942;

Европейские патентные заявки EP 277 003, EP 495 375, EP 520 732, EP 427 697, EP 421 659, 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-тетраakis-пентафторфенилборат, трибутиламмоний-тетраakis-пентафторфенилалюминат, трибутиламмоний-тетраakis-[(3,5-ди-(трифторфенил)]борат, трибутиламмоний-тетраakis-(4-фторфенил)борат, N,N-диметилбензиламмоний-тетраakis-пентафторфенилборат, N,N-диметилгексиламмоний-тетраakis-пентафторфенилборат, N,N-диметиланилиний-тетраakis-(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний-тетраakis-(пентафторфенил)алюминат, ди-(пропил)-аммоний-тетраakis-(пентафторфенил)борат, ди-(циклогексил)аммоний-тетраakis-(пентафторфенил)борат, трифенилкарбений-тетраakis-(пентафторфенил)борат, трифенилкарбений-тетраakis-(пентафторфенил)алюминат, трис-(пентафторфенил)боран, трис-(пентафторфенил)алюминат или их смеси. Предпочтительными являются тетраakis-пентафторфенилбораты.

Для целей настоящего описания и нижеприведенной 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 в вышеупомянутую каталитическую систему возможно могут быть добавлены другие добавки или компоненты, 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 приготовление и/или состав каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением, представляют собой, например, инертные растворители, такие как, например, алифатические и/или ароматические углеводороды; алифатические и/или ароматические простые эфиры; слабо координирующие добавки (например, основания Льюиса), выбранные, например, из неполимеризуемых олефинов; стерически затрудненные или электронодефицитные простые эфиры; галогенирующие агенты, такие как, например, 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 уровня техники.

Например, указанную каталитическую систему можно получить отдельно (предварительно подготовленной) и затем вводить в среду (co)полимеризации. В этом случае указанную каталитическую систему можно получить при взаимодействии по меньшей мере одного оксо-азотсодержащего комплекса (a) железа, имеющего общую формулу (I), по меньшей мере с одним сокатализатором (b), возможно в присутствии других добавок или компонентов, выбранных из указанных выше, в присутствии растворителя, такого как, например, толуол, гептан, при температуре в интервале от 20°C 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 (co)полимеризации. В этом случае указанную каталитическую систему можно получать путем раздельного введения оксо-азотсодержащего комплекса (a) железа, имеющего общую формулу (I), сокатализатора (b) и предварительно выбранного сопряженного диена (диенов), подлежащего (co)полимеризации, при работе в условиях, при которых осуществляют (co)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, например, 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 (a) и (b) каталитической системы в соответствии с настоящим изобретением. Для целей настоящего изобретения не обязательно, чтобы оба компонента были нанесены, поскольку только оксо-азотсодержащий комплекс железа (a), имеющий общую формулу (I), 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 оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), и каталитические системы на его основе, которые нанесены на твердое вещество посредством функционализации последнего и образования ковалентной связи между твердым веществом и оксо-азотсодержащим комплексом железа, имеющим общую формулу (I).

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

Количество оксо-азотсодержащего комплекса железа (а), имеющего общую формулу (I), 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 (Fe), содержащимся в оксо-азотсодержащем комплексе железа, имеющем общую формулу (I), и металлом, содержащимся в сокатализаторе (b), например, алюминием в случае, когда сокатализатор (b) выбран из алкилалюминия (b_1) или из алюмооксидов (b_2), и бором в случае, когда сокатализатор (b) выбран из соединений или смесей соединений (b_3), имеющих общую формулу (III), 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 являются 1,3-бутадиен, изопрен. 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 более 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, метилхлорид, 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 "процесс в массе".

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°C до $+100^{\circ}\text{C}$, предпочтительно от -20°C до $+80^{\circ}\text{C}$.

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, указанный способ позволяет получать (со)полимеры сопряженных диенов, такие как, например, линейный или разветвленный полибутадиен с преобладающим содержанием 1,4-цис и 1,2-звеньев (т.е. содержание 1,4-цис и 1,2-звеньев составляет $\geq 90\%$, предпочтительно 100%), и полиизопрен с преобладающим содержанием 1,4-цис и 3,4-звеньев (т.е. содержание 1,4-цис и 3,4-звеньев составляет 90% , предпочтительно 100%), которые поэтому могут иметь разные конечные применения (например, для производства шин или для производства подошв обуви).

Для лучшего понимания настоящего изобретения и реализации его на практике ниже приведены некоторые иллюстративные и неограничивающие примеры изобретения.

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;

хлорид железа (III) (FeCl_3) (Aldrich): чистота 99,9%, используют как таковой;

тетрагидрофуран (ТГФ) (Aldrich): используют как таковой;
 комплекс хлорид железа (II):тетрагидрофуран (1:1,5) $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}]$: приготовлен из порошка железа (Fe) и хлорида железа (III) (FeCl_3) в горячем тетрагидрофуране (THF) в соответствии с описанным способом Calderazzo F. et al., "Comptes Rendus Academie des Sciences" (1999), t. 2, Serie II с, pg. 311-319;
 метилаломоксан (MAO) (10%-ный масс, раствор в толуоле) (Chemtura): используют как таковой;
 2,3-бутандион (Aldrich): используют как таковой;
 анилин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;
 о-толуидин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;
 2-изопропиланилин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;
 2-трет-бутиланилин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;
 диэтиловый эфир (Aldrich): чистота $\geq 99\%$, перегоняют над натрием (Na) в инертной атмосфере;
 2,6-диэтиланилин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;
 2,4,6-триметиланилин (Aldrich): перегоняют при пониженном давлении и хранят в инертной атмосфере;
 толуол (Aldrich): чистота $\geq 99,5\%$, перегоняют над натрием (Na) в инертной атмосфере;
 гептан (Aldrich): чистота $\geq 99\%$, перегоняют над натрием (Na) в инертной атмосфере;
 сульфат натрия (Na_2SO_4) (Aldrich используют как таковой);
 1,3-бутадиен (Air Liquide): чистота $\geq 99,5\%$, испаряют из контейнера перед каждым использованием, высушивают, пропуская его через колонку с молекулярным ситом, и конденсируют внутри реактора, предварительно охлажденного 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 ;
 метанол (Carlo Erba, RPE): используют как таковой;
 соляная кислота водный (37%-ный раствор) (Aldrich): используют как таковую;
 дихлорметан (CH_2Cl_2) (Acros): чистота $\geq 99,9\%$, используют как таковой;
 плавиковая кислота (HF) (40%-ный водный раствор) (Aldrich): используют как таковую;
 серная кислота (H_2SO_4) (96% 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 тетрахлорэтилен ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): используют как таковой;
 гексаметилдисилоксан (HMDS) (Acros): используют как таковой;
 дейтерированный ацетон ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) (Aldrich): используют как таковой;
 тетраметилдисилоксан (TMS) (Acros): используют как таковой.

Следующие использованные методы анализа и классификации приведены ниже.

Элементный анализ.

а) Определение содержания железа (Fe).

Массовое содержание железа (Fe) в оксо-азотсодержащих комплексах железа по настоящему изобретению определяли следующим образом: точно взвешенную аликвоту образца, работая в сухом боксе в токе азота, приблизительно в количестве от 30 до 50 мг поместили в платиновый тигель объемом около 30 мл вместе со смесью, состоящей из 1 мл 40% фтористо-водородной 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 ($20-25^\circ\text{C}$), добавили 1 мл 70% азотной кислоты (HNO_3) (Aldrich) и затем снова нагрели до появления паров. После того, как последовательность была повторена дважды, получили прозрачный, почти бесцветный раствор. Затем добавили 1 мл 70% холодной азотной кислоты (HNO_3) (Aldrich) и приблизительно 15 мл холодной 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, чтобы получить раствор для проведения инструментального аналитического определения с помощью спектрометра Thermo Ortek IRIS Advantage Duo ICP-OES (плазма с оптическим детектированием), сравнивая с растворами известной концентрации. Для этой цели для каждого анализируемого вещества была построена калибровочная кривая в диапазоне от 0 до 10 частей на миллион для растворов, имеющих известный титр и полученных разбавлением по массе сертифицированных растворов. Раствор образца, приготовленный, как указано выше, затем снова разбавляли по массе для получения концентраций, близких к контрольным, перед выполнением спектрофотометрического измерения. Все образцы были приготовлены в двойных количествах. Результаты считались приемлемыми, если отдельные данные повторных испытаний имели относительное отклонение не более чем на 2% относительно их среднего значения.

б) Определение содержания хлора.

С этой целью образцы оксо-азотсодержащих комплексов железа 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 определяли в оксо-азотсодержащих комплексах железа по настоящему изобретению, используя автоматический анализатор Carlo Erba model 1106.

Спектры ^{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 тетрагидрофурана ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) при 103°C и гексаметилдисилоксана (HMDS) в качестве внутреннего стандарта или с использованием дейтерированного ацетона ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) при 25°C и тетраметилсилана (TMS) в качестве внутреннего стандарта. Для этой цели использовали растворы полимеров с концентрацией 10% масс, по отношению к общей массе раствора полимера.

Микроструктуру полимеров [т.е. содержание 1,4-цис (%), 1,4-транс (%) и 1,2 (%) звеньев для полибутадиена и 1,4-цис (%), 1,4-транс (%) и 3,4 (%) звеньев 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 (твердое состояние - UATR).

Фурье ИК-спектры (твердое состояние - UATR) 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 (твердое состояние - UATR) оксо-азотсодержащих комплексов железа по настоящему изобретению были получены путем введения образцов оксо-азотсодержащих комплексов железа для анализа в указанный участок.

Фурье ИК-спектры.

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

ИК-спектры (Фурье ИК-спектры) лигандов, используемых для целей настоящего изобретения, были получены диспергированием анализируемого лиганда в безводном бромиде калия (KBr) (диски KBr) или в суспензии нуйола.

Фурье ИК-спектры полимеров были получены из полимерных пленок на таблетках бромида калия (KBr), причем указанные пленки для анализа получали осаждением из раствора полимера в горячем 1,2-дихлорбензоле. Концентрации анализируемых растворов полимера составляли 10% масс, относительно общей массы раствора полимера.

Определение молекулярной массы.

Молекулярную массу (MW) полученных полимеров определяли методом ГПХ ("гель-проникающая хроматография") с использованием Waters® Alliance® GPC/V 2000 System от Waters Corporation, в которой используют две линии детектирования: "Показатель преломления" - RI 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 = сред нечисленная молекулярная масса).

Масс-спектры (ГХ-МС).

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

сканирование: от 35 до 600 аем (аем = атомная единица массы);

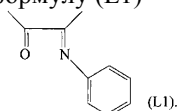
температура источника: 250°C ;

температура линии передачи: 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 расходом, равным 1 мл/мин.

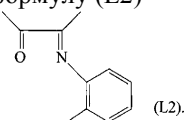
Пример 1. Синтез лиганда, имеющего формулу (L1)



Реагенты загружали в стеклянный реактор объемом 250 мл, снабженный магнитной мешалкой, в следующем порядке: деионизированная вода (50 мл), 2,3-бутандион (28,45 г; 330,5 ммоль) и, по каплям, анилин (10,2 г; 109,5 ммоль). Полученную реакционную смесь оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение 2 часов, при этом произошло образование слоев двух фаз, то есть органической фазы и водной фазы. Затем органическую фазу отделили от водной фазы с помощью делительной воронки, последовательно промыли ее деионизированной водой (2×10 мл), насыщенным раствором хлорида натрия (15 мл), сушили над сульфатом натрия (Na₂SO₄), отфильтровали и окончательно очищали фракционной перегонкой в вакууме, используя колонку Вигре, с получением 15 г желтого масла (выход = 85%), соответствующего лиганда, имеющему формулу (L1), которое хранили в инертной атмосфере в холодильнике.

Элементарный анализ [найдено (рассчитано) для C₁₀H₁₁NO]: C: 74,47% (74,51%); H 6,80% (6,88%); N 8,63% (8,69%). Молекулярная масса (MW): 161,20. ГХ-МС: M⁺ = m/z 161. ИК-Фурье (t.q.): 1701 см⁻¹ ν_(C=O); 1648 см⁻¹ ν_(C=N).

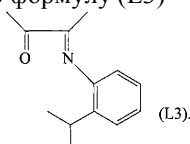
Пример 2. Синтез лиганда, имеющего формулу (L2)



Реагенты загружали в стеклянный реактор объемом 250 мл, снабженный магнитной мешалкой, в следующем порядке: деионизированная вода (50 мл), 2,3-бутандион (24,52 г; 284,8 ммоль) и, по каплям, о-толуидин (10,08 г; 94,07 ммоль). Полученную реакционную смесь оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение 2 ч, при этом произошло образование слоев двух фаз, то есть органической фазы и водной фазы. Затем органическую фазу отделили от водной фазы с помощью делительной воронки, последовательно промыли ее деионизированной водой (2×10 мл), насыщенным раствором хлорида натрия (15 мл), сушили над сульфатом натрия (Na₂SO₄), отфильтровали и окончательно очищали фракционной перегонкой в вакууме, используя колонку Вигре, получая 15,5 г желтого масла (выход = 94%), соответствующего лиганда, имеющему формулу (L2), которое хранили в инертной атмосфере в холодильнике.

Элементарный анализ [найдено (рассчитано) для C₁₁H₁₃NO]: C: 74,80% (75,40%); H 6,96% (7,48%); N 7,63% (7,99%). Молекулярная масса (MW): 175,23. ГХ-МС: M⁺ = m/z 175. ИК-Фурье (t.q.): 1702 см⁻¹ ν_(C=O); 1647 см⁻¹ ν_(C=N).

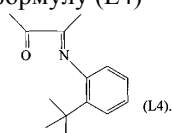
Пример 3. Синтез лиганда, имеющего формулу (L3)



Реагенты загружали в стеклянный реактор объемом 250 мл, снабженный магнитной мешалкой, в следующем порядке: деионизированная вода (70 мл), 2,3-бутандион (19,62 г; 227,9 ммоль) и, по каплям, 2-изопропиланилин (13,56 г; 100,3 ммоль). Полученную реакционную смесь оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение 72 ч, при этом произошло образование слоев двух фаз, то есть органической фазы и водной фазы. Затем органическую фазу отделили от водной фазы с помощью делительной воронки, последовательно промыли ее деионизированной водой (2×10 мл), насыщенным раствором хлорида натрия (15 мл), сушили над сульфатом натрия (Na₂SO₄), отфильтровали и окончательно очищали фракционной перегонкой в вакууме, используя колонку Вигре, получая 20,1 г желтого масла (выход = 98,6%), соответствующего лиганда формулы (L3), которое хранили в инертной атмосфере в холодильнике.

Элементарный анализ [найдено (рассчитано) для C₁₃H₁₇NO]: C: 76,65% (76,81%); H: 8,25% (8,43%); N 6,89% (6,89%). Молекулярная масса (MW): 203,28. ГХ-МС: M⁺ = m/z 203. ИК-Фурье (t.q.): 1702 см⁻¹ ν_(C=O); 1650 см⁻¹ ν_(C=N). ¹H-ЯМР [(C₃D₆O) δ м.д.]: 1,15; 1,16 [оба д, 3H каждый, CH(CH₃)₂]; 1,90; 2,46 (оба с, 3H каждый, CH₃); 2,97 [м, 1H, CH(CH₃)₂]; 6,61-7,34 (м, 4H, H_{AR}).

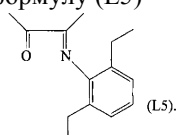
Пример 4. Синтез лиганда, имеющего формулу (L4)



Реагенты загружали в стеклянный реактор объемом 250 мл, снабженный магнитной мешалкой, в указанном порядке: 2,3-бутандион (19,62 г; 227,9 ммоль), деионизированная вода (70 мл) и, по каплям, 2-трет-бутиланилин (15,18 г; 101,7 ммоль). Полученную реакционную смесь оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч, при этом произошло образование слоев двух фаз, то есть органической фазы и водной фазы. Затем органическую фазу отделили от водной фазы с помощью делительной воронки, последовательно промыли ее деионизированной водой (2×10 мл), насыщенным раствором хлорида натрия (15 мл), разбавили диэтиловым эфиром (20 мл), сушили над сульфатом натрия (Na₂SO₄), отфильтровали и окончательно очищали фракционной перегонкой в вакууме, используя колонку Вигре, получая 21,35 г желтого масла (выход = 96,6%), соответствующего лиганда, имеющему формулу (L4), которое хранили в инертной атмосфере в холодильнике.

Элементарный анализ [найдено (рассчитано) для C₁₄H₁₉NO]: C: 76,76% (77,38%); H 8,41% (8,81%); N 6,28% (6,45%). Молекулярная масса (MW): 217,31. ГХ-МС: M⁺ = m/z 217. ИК-Фурье (t.q.): 1702 см⁻¹ ν_(C=O); 1640 см⁻¹ ν_(C=N).

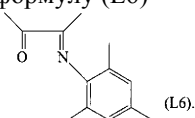
Пример 5. Синтез лиганда, имеющего формулу (L5)



Реагенты загружали в стеклянный реактор на 250 мл, снабженный магнитной мешалкой, в следующем порядке: 2,3-бутандион (14,71 г; 170,9 ммоль), деионизированная вода (80 мл) и, по каплям, 2,6-диэтиланилин (12,68 г; 85 ммоль). Полученную реакционную смесь оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение 7 дней, при этом произошло образование слоев двух фаз, то есть органической фазы и водной фазы. Затем органическую фазу отделили от водной фазы с помощью делительной воронки, последовательно промыли ее деионизированной водой (2×10 мл), насыщенным раствором хлорида натрия (15 мл), сушили над сульфатом натрия (Na₂SO₄), отфильтровали и окончательно очищали фракционной перегонкой в вакууме, используя колонку Вигре, получая 18,37 г желтого масла (выход = 99%), соответствующего лиганда формулы (L5), которое хранили в инертной атмосфере в холодильнике.

Элементарный анализ [найдено (рассчитано) для C₁₄H₁₉NO]: C: 76,59% (77,38%); H 8,58% (8,81%); N 6,23% (6,45%). Молекулярная масса (MW): 217,31. ГХ-МС: M⁺ = m/z 217. ИК-Фурье (t.q.): 1704 см⁻¹ ν_(C=O); 1655 см⁻¹ ν_(C=N).

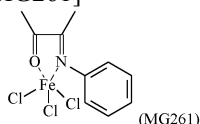
Пример 6. Синтез лиганда, имеющего формулу (L6)



Реагенты загружали в стеклянный реактор объемом 250 мл, снабженный магнитной мешалкой, в следующем порядке: 2,3-бутандион (7,10 г; 82,4 ммоль), деионизированная вода (40 мл) и, по каплям, 2,4,6-триметиланилин (5,56 г; 41 ммоль). Полученную реакционную смесь оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч, при этом произошло образование слоев двух фаз, то есть органической фазы и водной фазы. Затем органическую фазу отделили от водной фазы с помощью делительной воронки, последовательно промыли ее деионизированной водой (2×10 мл), насыщенным раствором хлорида натрия (15 мл), сушили над сульфатом натрия (Na₂SO₄), отфильтровали и окончательно очищали фракционной перегонкой в вакууме, используя колонку Вигре, получая 7 г желто-оранжевого масла (выход = 84%), соответствующего лиганда формулы (L6), которое хранили в инертной атмосфере в холодильнике.

Элементарный анализ [найдено (рассчитано) для C₁₃H₁₇NO]: C: 76,76% (76,81%); H: 8,38% (8,53%); N 6,73% (6,89%). Молекулярная масса (MW): 203,28. ГХ-МС: M⁺ = m/z 203. ИК-Фурье (t.q.): 1704 см⁻¹ ν_(C=O); 1650 см⁻¹ ν_(C=N).

Пример 7. Синтез FeCl₃(L1) [образец MG261]

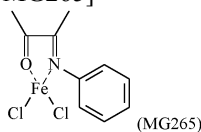


В сосуде Шленка объемом 100 мл хлорид железа (III) (FeCl₃) (201 мг; 1,24 ммоль; молярное отношение L1/Fe = 1) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L1) (200 мг; 1,24 ммоль), полученному, как описано в примере 1, в толуоле (20 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. Полученную суспензию сушили в вакууме при комнатной температуре, и полученное твердое вещество промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 308 мг коричнево-черного твердого продукта, соответствующего комплексу FeCl₃(L1), что соответствует 77% конверсии по отношению к загруженному хлориду железа (III) (FeCl₃).

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для C₁₀H₁₁Cl₃FeNO)]: C: 36,59% (37,14%); H: 3,02%

(3,43%); N: 4,02% (4,33%); Cl: 32,05% (32,89%); Fe: 17,45% (17,27%). На фиг. 1 приведен ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L1})$.

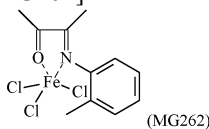
Пример 8. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L1})$ [образец MG265]



В сосуде Шленка объемом 100 мл комплекс хлорид железа (II): тетрагидрофуран (1:1,5) $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}]$ (235 мг; 0,97 ммоль; мольное отношение L1/Fe = 1) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L1) (161 мг; 0,99 ммоль), полученному, как описано в примере 1, в тетрагидрофуране (ТГФ) (20 мл); полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученную суспензию сушили в вакууме при комнатной температуре, и полученное твердое вещество промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 268 мг серого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L1})$, что соответствует конверсии 96% по отношению к комплексу хлорид железа (II):тетрагидрофуран (1:1,5) $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}]$.

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{FeNO}$): C: 41,02% (41,71%); H: 3,59% (3,85%); N: 4,53% (4,86%); Cl: 24,01% (24,62%); Fe: 18,98% (19,39%)]. На фиг. 2 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L1})$.

Пример 9. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L2})$ [образец MG262]

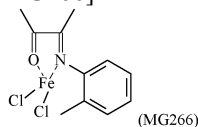


В сосуде Шленка объемом 100 мл хлорид железа (III) (FeCl_3) (221 мг; 1,36 ммоль; молярное отношение L2/Fe = 1) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L2) (238 мг; 1,36 ммоль), полученному, как описано в примере 2, в толуоле (20 мл); полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч.

Полученную суспензию сушили в вакууме при комнатной температуре, и полученное твердое вещество промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 301 мг коричнево-черного твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L2})$, что соответствует 66% конверсии по отношению к загруженному хлориду железа (III) (FeCl_3).

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{FeNO}$): C: 39,46% (39,15%); H: 4,02% (3,88%); N: 4,01% (4,15%); Cl: 31,00% (31,52%); Fe: 16,11% (16,55%)]. На фиг. 3 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L2})$.

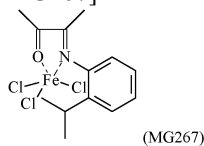
Пример 10. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L2})$ [образец MG266]



В сосуде Шленка объемом 100 мл комплекс хлорид железа (II): тетрагидрофуран (1:1,5) $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}]$ (155 мг; 0,64 ммоль; мольное отношение L2/Fe = 1) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L2) (115 мг; 0,66 ммоль), полученному, как описано в примере 2, в тетрагидрофуране (ТГФ) (20 мл); полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученную суспензию сушили в вакууме при комнатной температуре, и полученное твердое вещество промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 164 мг серого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L2})$, что соответствует конверсии 85% по отношению к комплексу хлорид железа (II):тетрагидрофуран (1:1,5) $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}]$.

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{FeNO}$): C: 43,21% (43,75%); H: 4,01% (4,34%); N: 4,29% (4,64%); Cl: 22,98% (23,48%); Fe: 18,01% (18,49%)]. На фиг. 4 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L2})$.

Пример 11. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L3})$ [образец MG267]

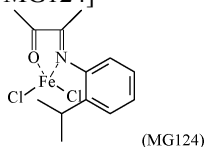


В сосуде Шленка объемом 100 мл хлорид железа (III) (FeCl_3) (328 мг; 2,02 ммоль; мольное отношение L3/Fe = 1) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L3) (411 мг; 2,02 ммоль), полученному, как описано в примере 3, в толуоле (20 мл); полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученную суспензию сушили в вакууме при комнатной температуре и полученное твердое вещество промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной темпера-

туре, получая 528 мг коричнево-черного твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L3})$, что соответствует 72% конверсии по отношению к загруженному хлориду железа (III) (FeCl_3).

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{FeNO}$): C: 42,23% (42,72%); H: 4,51% (4,68%); N: 3,23% (3,83%); Cl: 29,45% (29,10%); Fe: 15,56% (15,28%). На фиг. 5 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L3})$.

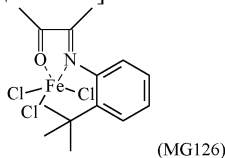
Пример 12. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L3})$ [образец MG124]



В сосуде Шленка объемом 100 мл комплекс хлорид железа (II):тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$] (193 мг; 0,80 ммоль; мольное отношение $\text{L3}/\text{Fe} = 1$) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L3) (167 мг; 0,82 ммоль), полученному, как описано в примере 3, в толуоле (30 мл); полученную смесь перемешивали при 80°C в течение 4 ч с получением суспензии. Надосадочную жидкость отбросили, а полученное твердое вещество промыли гептаном (2×15 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 192 мг коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L3})$, что соответствует 73% конверсии по отношению к комплексу хлорид железа (II):тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$].

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{FeNO}$): C: 47,85% (47,31%); H: 5,04% (5,19%); N: 4,48% (4,24%); Cl: 21,01% (21,48%); Fe: 16,25% (16,92%). На фиг. 6 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L3})$.

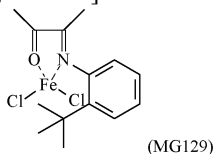
Пример 13. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L4})$ [образец MG126]



В сосуде Шленка объемом 100 мл хлорид железа (III) (FeCl_3) (102 мг; 0,63 ммоль; мольное отношение $\text{L4}/\text{Fe} = 1$) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L4) (135 мг; 0,62 ммоль), полученному, как описано в примере 4, в толуоле (15 мл); полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 18 ч, получая суспензию. Надосадочную жидкость отбросили, а полученное твердое вещество промыли гептаном (2 × 15 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 179 мг коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_3(\text{L4})$, что соответствует 75% конверсии в отношении загруженного комплекса хлорида железа (III) (FeCl_3).

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{FeNO}$): C: 44,00% (44,31%); H: 4,95% (5,05%); N: 3,48% (3,69%); Cl: 28,02% (27,58%); Fe: 14,00% (14,71%). На фиг. 7 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_3(\text{L4})$.

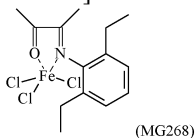
Пример 14. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L4})$ [образец MG129]



В сосуде Шленка объемом 100 мл комплекс хлорид железа (II): тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$] (221 мг; 0,91 ммоль; мольное отношение $\text{L4}/\text{Fe} = 1$) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L4) (201 мг; 0,92 ммоль), полученного, как описано в примере 4, в толуоле (20 мл); полученную смесь перемешивали при 80°C в течение 4 ч с получением суспензии. Надосадочную жидкость отбросили, а полученное твердое вещество промыли гептаном (2 × 10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 88 мг коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу $\text{FeCl}_2(\text{L4})$, что соответствует 28% конверсии в отношении комплекса хлорид железа (II) : тетрагидрофуран (1:1,5) [$\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$].

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{FeNO}$): C: 48,00% (48,87%); H: 4,99% (5,56%); N: 3,68% (4,07%); Cl: 20,02% (20,61%); Fe: 16,50% (16,23%). На фиг. 8 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса $\text{FeCl}_2(\text{L4})$.

Пример 15. Синтез $\text{FeCl}_3(\text{L5})$ [образец MG268]

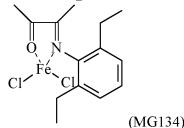


В сосуде Шленка объемом 100 мл хлорид железа (III) (FeCl_3) (268 мг; 1,65 ммоль; мольное отноше-

ние L5/Fe =1) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L5) (135 мг; 0,62 ммоль), полученному, как описано в примере 5, в толуоле (20 мл); полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученную суспензию сушили в вакууме при комнатной температуре и полученное твердое вещество промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 460 мг коричнево-черного твердого продукта, соответствующего комплексу FeCl₃(L5), что соответствует 73% конверсии по отношению к загруженному хлориду железа (III) (FeCl₃).

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для C₁₄H₁₉Cl₃FeNO)]: C: 44,01% (44,31%); H: 5,25% (5,04%); N: 3,39% (3,69%); Cl: 27,59% (28,02%); Fe: 14,45% (14,71%). На фиг. 9 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса FeCl₃(L5).

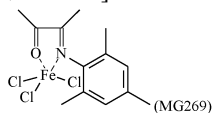
Пример 16. Синтез FeCl₃(L5) [образец MG134]



В сосуде Шленка объемом 100 мл комплекс хлорид железа (II): тетрагидрофуран (1:1,5) [FeCl₂(THF)_{1,5}] (233 мг; 0,99 ммоль; мольное отношение L5/Fe = 1) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L5) (214 мг; 0,99 ммоль), полученного, как описано в примере 5, в толуоле (30 мл); полученную смесь перемешивали при 80°C в течение 4 ч с получением суспензии. Надосадочную жидкость отбросили, а полученное твердое вещество промыли гептаном (2×15 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 279 мг коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу FeCl₂(L5), что соответствует 84% конверсии в отношении комплекса хлорид железа (II):тетрагидрофуран (1:1,5) [FeCl₂(THF)_{1,5}].

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для C₁₄H₁₉Cl₂FeNO)]: C: 48,41% (48,87%); H: 5,02% (5,56%); N: 3,58% (4,07%); Cl: 21,02% (20,61%); Fe: 15,98% (16,23%). На фиг. 10 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса FeCl₂(L5).

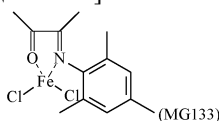
Пример 17. Синтез FeCl₃(L6) [образец MG269]



В сосуде Шленка объемом 100 мл хлорид железа (III) (FeCl₃) (209 мг; 1,29 ммоль; молярное отношение L6/Fe =1) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L6) (261 мг; 1,29 ммоль), полученного, как описано в примере 6, в толуоле (20 мл); полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученную суспензию сушили в вакууме при комнатной температуре и полученное твердое вещество промыли гептаном (2×10 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 388 мг коричнево-черного твердого продукта, соответствующего комплексу FeCl₃(L6), что соответствует 82% конверсии по отношению к загруженному хлориду железа (III) (FeCl₃).

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для C₁₁H₁₃Cl₃FeNO)]: C: 42,31% (42,72%); H: 4,46% (4,68%); N: 3,59% (3,83%); Cl: 29,26% (29,10%); Fe: 15,70% (15,28%). На фиг. 11 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса FeCl₃(L6).

Пример 18. Синтез FeCl₃(L6) [образец MG133]



В сосуде Шленка объемом 100 мл комплекс железа (II) хлорид: тетрагидрофуран (1:1,5) [FeCl₂(THF)_{1,5}] (356 мг; 1,47 ммоль; мольное отношение L6/Fe = 1) добавили к желтому раствору лиганда, имеющего формулу (L6) (308 мг; 1,51 ммоль), полученному, как описано в примере 6, в толуоле (30 мл); полученную смесь перемешивали при 80°C в течение 4 ч с получением суспензии. Надосадочную жидкость отбросили, а полученное твердое вещество промыли гептаном (2 × 15 мл) и сушили в вакууме при комнатной температуре, получая 380 мг коричневого твердого продукта, соответствующего комплексу FeCl₂(L6), что соответствует 78% конверсии в отношении комплекса хлорид железа (II) : тетрагидрофуран (1:1,5) [FeCl₂(THF)_{1,5}].

Элементарный анализ [найдено (рассчитано для C₁₁H₁₃Cl₂FeNO)]: C: 48,01% (47,31%); H: 5,02% (5,19%); N: 4,58% (4,24%); Cl: 21,03% (21,48%); Fe: 16,05% (16,92%). На фиг. 12 показан ИК-Фурье спектр (твердое состояние - UATR) полученного комплекса FeCl₂(L6).

Пример 19 (G1534).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавили 8,1 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10⁻² моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₃(L1) [образец MG261] (1,62 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10⁻⁵

молей, что соответствует примерно 3,2 мг), полученный, как описано в примере 7. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 10 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 1,4 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл.1. На фиг. 13 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 20 (G1535).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавили 13,8 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,058 г) и затем комплекс FeCl₃(L1) [образец MG261] (1,62 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,2 мг), полученный, как описано в примере 7. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 10 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 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 1,14 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 14 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 21 (G1536).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке объемом 25 мл. Затем добавили 14,3 мл толуола, и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (0,063 мл; 1×10^{-4} моль, что соответствует примерно 0,0058 г), и затем комплекс FeCl₃(L1) [образец MG261] (1,62 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,2 мг), полученный, как описано в примере 7. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 20 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 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 1,4 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 15 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 22 (G1535/1). 2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 13,9 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,058 г), и затем комплекс FeCl₂(L1) [образец MG265] (1,45 мл в растворе толуола с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль (что соответствует примерно 2,9 мг), полученный, как описано в примере 8. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 15 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 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 1,4 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 16 показаны спектры ¹H-ЯМР (вверху) и ¹³C-ЯМР (внизу) полученного полибутадиена.

Пример 23 (G1537).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 8 мл толуола, и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₃(L₂) [образец MG262] (1,7 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,4 мг), полученный, как описано в Примере 9. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 120 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 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 0,989 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 17 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 24 (G1538).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 13,7 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,058 г) и затем комплекс FeCl₃(L₂) [образец MG262] (1,7 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,4 мг), полученный, как описано в Примере 9. Все перемешивали на маг-

нитной мешалке при 25°C в течение 120 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,922 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 18 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 25 (G1539). 2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 14,1 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (0,16 мл; $2,5 \times 10^{-4}$ моль, что соответствует примерно 0,0145 г) и затем комплекс FeCl₃(L2) [образец MG262] (1,7 мл раствора толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,4 мг), полученный, как описано в примере 9. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 420 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,434 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 19 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 26 (G1539/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 14,3 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (0,16 мл; $2,5 \times 10^{-4}$ моль, что соответствует примерно 0,0145 г) и затем комплекс FeCl₂(L2) [образец MG266] (1,5 мл раствора толуола с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3 мг), полученный, как описано в примере 10. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 600 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,690 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 20 показаны спектры ¹H-ЯМР (вверху) и ¹³C-ЯМР (внизу) полученного полибутадиена.

Пример 27 (IP121/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 7,9 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₃(L3) [образец MG267] (1,83 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,65 мг), полученный, как описано в примере 11. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 180 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 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 0,694 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру: дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 21 показаны спектры ¹H-ЯМР (вверху) и ¹³C-ЯМР (внизу) полученного полибутадиена.

Пример 28 (IP 121).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 8 мл толуола и температуру полученный раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₂(L3) [образец MG124] (1,65 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,3 мг), полученный, как описано в примере 12. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 180 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 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 0,737 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 22 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример (IP 124).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 7,8 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₃(L4) [образец MG126] (1,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,8 мг), полученный, как описано в примере 13. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 1380 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл ме-

танола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox[®] 1076 (Ciba), с получением 0,368 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 23 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 30 (IP 122).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 8 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₂(L4) [образец MG129] (1,7 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,4 мг), полученный, как описано в примере 14. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 2880 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 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 0,651 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 24 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 31 (IP123).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 8 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₂(L5) [образец MG134] (1,7 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,4 мг), полученный, как описано в Примере 16. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 1680 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox[®] 1076 (Ciba), с получением 0,179 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 25 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 32 (IP123/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 7,8 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₃(L5) [образец MG268] (1,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,8 мг), полученный, как описано в Примере 15. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 1680 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox[®] 1076 (Ciba), с получением 0,248 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 26 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 33 IP 125.

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 8,1 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₂(L6) [образец MG133] (1,65 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,3 мг), полученный, как описано в Примере 18. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 5760 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox[®] 1076 (Ciba), получая 0,152 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 27 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 34 (IP125/1).

2 мл 1,3-бутадиена, что примерно равно 1,4 г, конденсировали (-20°C) в пробирке на 25 мл. Затем добавили 7,9 мл толуола и температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₃(L6) [образец MG269] (1,83 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,65 мг), полученный, как описано в примере 17. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 5760 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл ме-

танола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали путем добавления 40 мл раствора в метаноле, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,280 г полибутадиена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики процесса и полученного полибутадиена приведены в табл. 1. На фиг. 28 показан ИК-Фурье спектр полученного полибутадиена.

Пример 35 (G1534/1).

8,1 мл толуола и затем 2 мл изопрена, что примерно равно 1,36 г, поместили в пробирку на 25 мл; температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₂(L1) [образец MG261] (1,62 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль (примерно 3,2 мг), полученный, как описано в примере 7. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 600 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 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 0,96 г полиизопрена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2. На фиг. 29 показан ИК-Фурье спектр полученного полиизопрена.

Пример 36 (G 1535/2).

13,9 мл толуола и затем 2 мл изопрена, что примерно равно 1,36 г, поместили в пробирку на 25 мл; температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (0,63 мл; 1×10^{-3} моль, что соответствует примерно 0,058 г) и затем комплекс FeCl₂(L1) [образец MG265] (1,45 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 2,9 мг), полученный, как описано в примере 8. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 600 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,796 г полиизопрена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2. На фиг. 30 показан ИК-Фурье спектр полученного полиизопрена.

Пример 37 (G 1537/1).

8 мл толуола и затем 2 мл изопрена, что примерно равно 1,36 г, поместили в пробирку на 25 мл; температуру полученного раствора довели до 25°C. Затем добавили метилалюмоксан (MAO) в растворе толуола (6,3 мл; 1×10^{-2} моль, что соответствует примерно 0,58 г) и затем комплекс FeCl₂(L2) [образец MG262] (1,7 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл; 1×10^{-5} моль, что соответствует примерно 3,4 мг), полученный, как описано в Примере 9. Все перемешивали на магнитной мешалке при 25°C в течение 600 мин. Затем полимеризацию остановили добавлением 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Затем полученный полимер коагулировали путем добавления 40 мл метанольного раствора, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), с получением 0,541 г полиизопрена, имеющего смешанную структуру; дополнительные характеристики способа и полученного полиизопрена приведены в табл. 2. На фиг. 31 показан ИК-Фурье спектр полученного полиизопрена.

Таблица 1. Полимеризация 1,3-бутадиена с помощью каталитических систем, включающих оксо-азотсодержащие комплексы железа

Пример	Al/Fe (молярное соотношение)	Время (мин)	Конверсия (%)	1,4-цис (%)	1,4- транс (%)	1,2 (%)	M _w (г/моль)	M _w /M _n
19	1000	10	100	38,6	0	61,4	285000	2,6
20	100	10	81,5	37,4	0	62,6	341420	2,5
21	10	20	100	39,7	0	60,3	405680	2,1
22	100	15	100	42,8	0	57,2	335800	2,4
23	1000	120	70,6	48,0	0	52,0	182100	2,7
24	100	120	65,9	46,4	0	53,6	253970	2,6

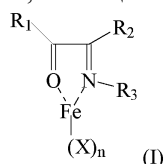
25	25	420	31,0	52,9	0	47,1	315400	2,2
26	25	600	49,3	54,5	0	45,5	298700	2,0
27	1000	180	49,6	36,2	0	63,8	201400	1,9
28	1000	180	52,6	32,0	0	68,0	197700	2,1
29	1000	1380	26,3	79,0	5,8	15,2	97700	2,2
30	1000	2880	46,5	76,3	5,9	17,8	94300	2,1
31	1000	1680	12,8	79,6	3,0	17,4	91400	2,2
32	1000	1680	17,7	78,9	4,2	16,9	87700	1,9
33	1000	5760	10,9	78,7	8,2	13,1	79400	2,3
34	1000	5760	20,0	80,9	6,5	12,6	73300	2,1

Таблица 2. Полимеризация изопрена с помощью каталитических систем, включающих оксо-азотсодержащие комплексы железа

При- мер	Al/Fe (мольное соотношение)	Время (мин)	Конверсия (%)	1,4- цис (%)	1,4- транс (%)	3,4 (%)	M _w (г/моль)	M _w /M _n
35	1000	600	70,3	40,7	0	59,3	112000	2,0
36	100	600	58,5	33,7	0	66,3	99500	2,1
37	1000	600	39,8	23,1	0	76,9	87400	1,9

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I)



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

R₃ представляет собой фенильные группы, необязательно замещенные одной или более линейных или разветвленных C₁-C₂₀ алкильных групп;

X, будучи одинаковым, представляет собой атом галогена, выбранный из хлора, брома, йода;
n равно 2 или 3.

2. Оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), по п. 1, в котором

R₁ и R₂, будучи одинаковыми, выбраны из линейных или разветвленных C₁-C₁₅ алкильных групп, предпочтительно представляют собой метильную группу;

R₃ выбран из фенильных групп, необязательно замещенных одной или более метильными, этильными, изопропильными, трет-бутильными группами.

3. Оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), по п. 1 или 2, в котором X, будучи одинаковым, представляет собой хлор.

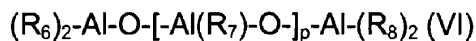
4. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов, включающая:

(a) по меньшей мере один оксо-азотсодержащий комплекс железа, имеющий общую формулу (I), по любому из пп. 1-3;

(b) по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из кислородсодержащих органических соединений (b₂) элемента M', отличного от углерода, причем указанный элемент M' выбран из элементов, принадлежащих к 13 группе Периодической таблицы элементов.

5. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п. 4, в которой указанные кислородсодержащие органические соединения (b₂) элемента M' выбраны из соединений алюминия.

6. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п. 5, в которой указанные кислородсодержащие органические соединения (b₂) выбраны из алюмоксанов, имеющих общую формулу (VI)



где R₆, R₇ и R₈, одинаковые или разные, представляют собой атом водорода, атом галогена, такой 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 чем одним атомом кремния или германия; и p представляет собой целое число в интервале от 0

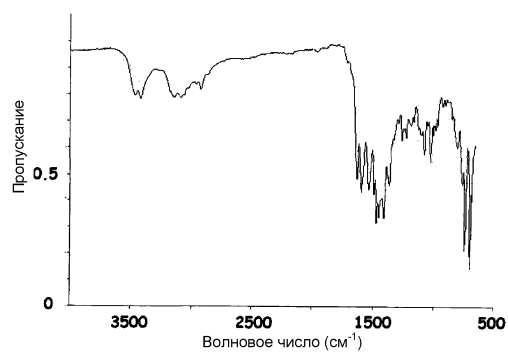
до 1000.

7. Каталитическая система для (со)полимеризации сопряженных диенов по п.6, в которой указанное кислородсодержащее органическое соединение (b₂) представляет собой метилалюмоксан (MAO).

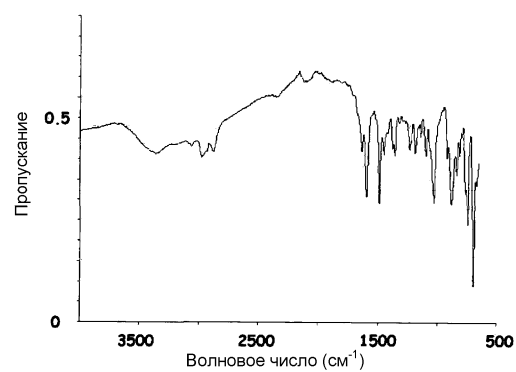
8. Способ (со)полимеризации сопряженных диенов, отличающийся тем, что в нем используют каталитическую систему по любому из пп.4-7.

9. Способ (со)полимеризации по п.8, в котором указанные сопряженные диены представляют собой 1,3-бутадиен, изопрен.

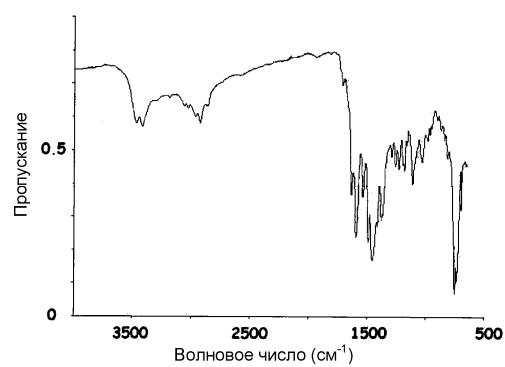
10. Способ полимеризации 1,3-бутадиена или изопрена, отличающийся тем, что в нем используют каталитическую систему по любому из пп.4-7.



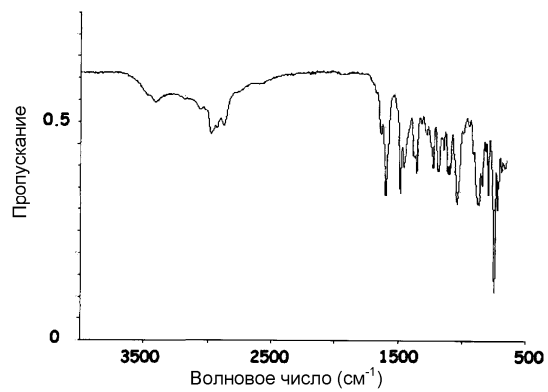
Фиг. 1



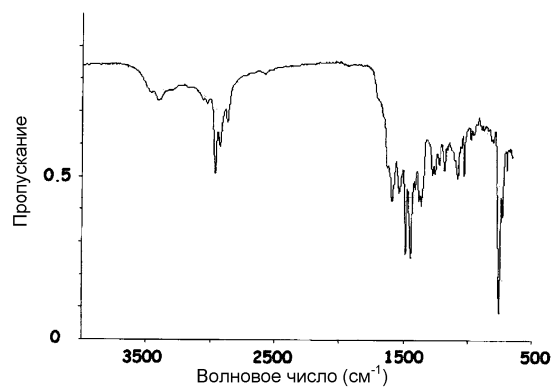
Фиг. 2



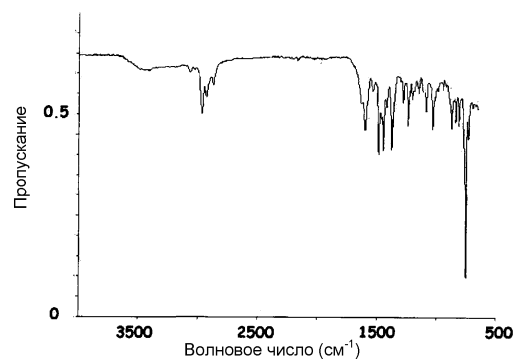
Фиг. 3



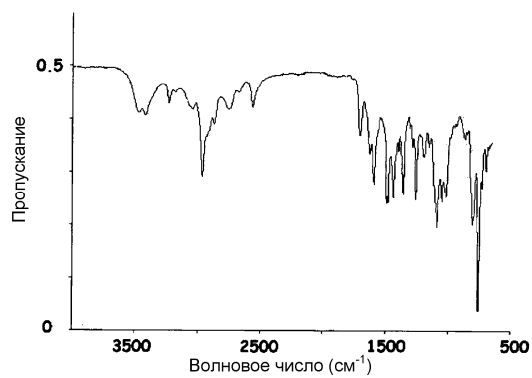
Фиг. 4



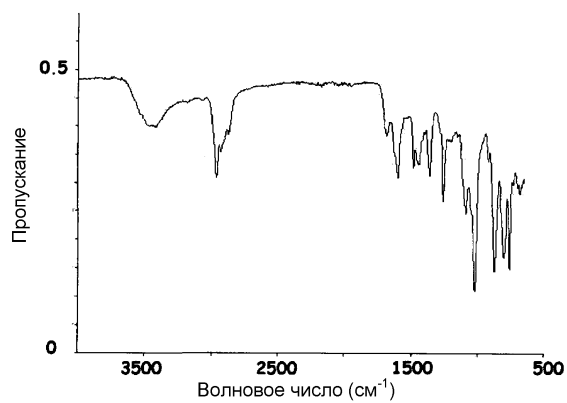
Фиг. 5



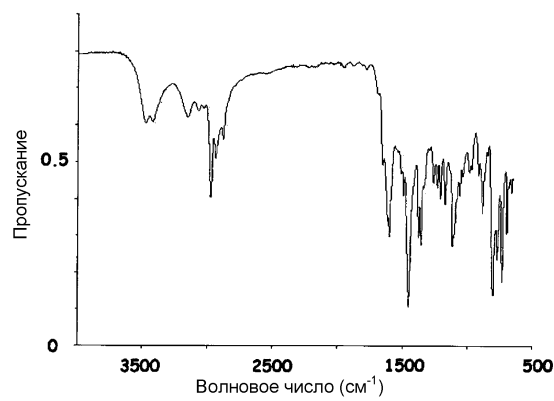
Фиг. 6



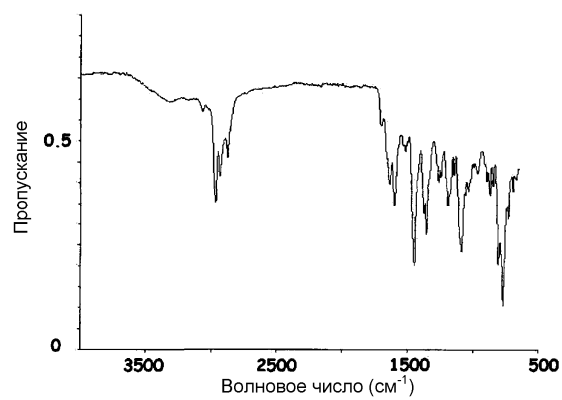
Фиг. 7



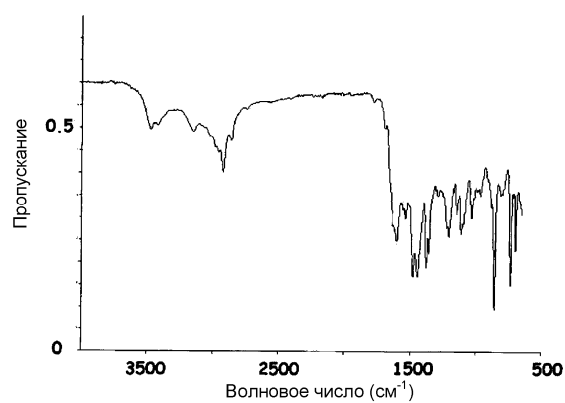
Фиг. 8



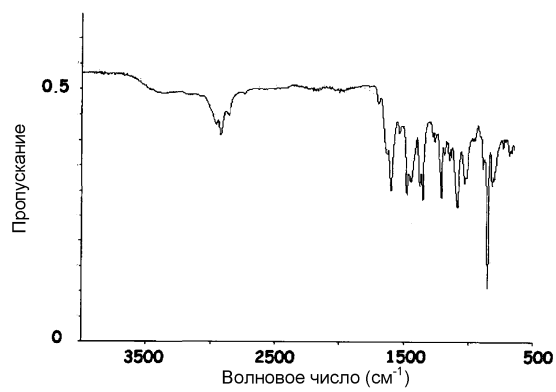
Фиг. 9



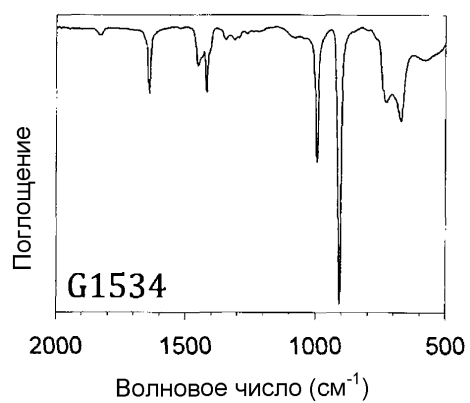
Фиг. 10



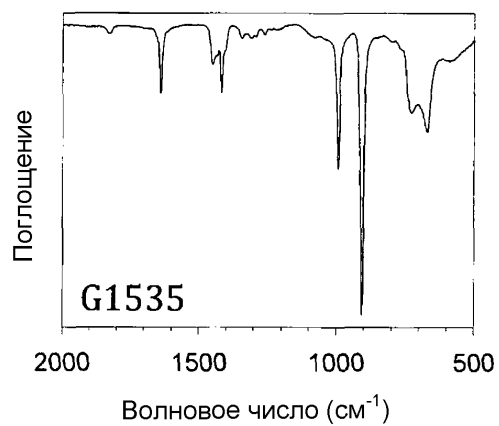
Фиг. 11



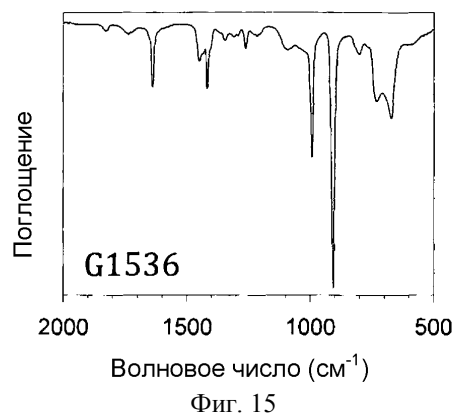
Фиг. 12



Фиг. 13

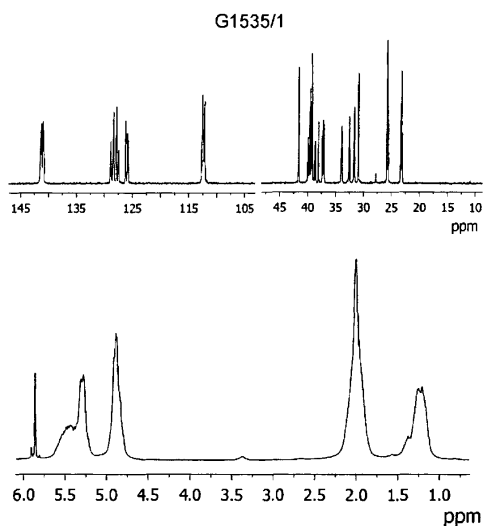


Фиг. 14

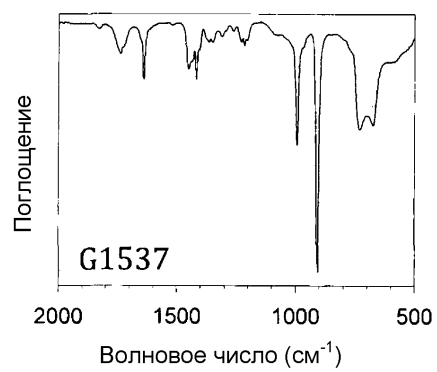


Фиг. 15

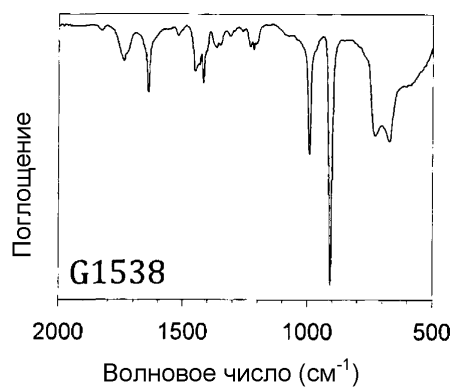
039462



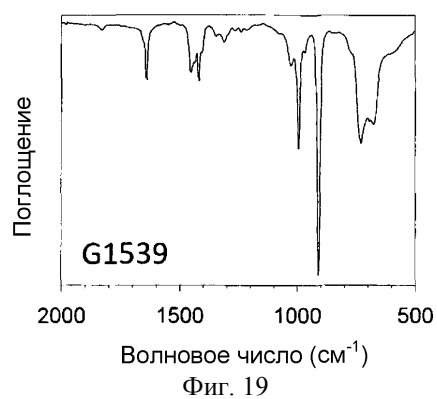
Фиг. 16



Фиг. 17



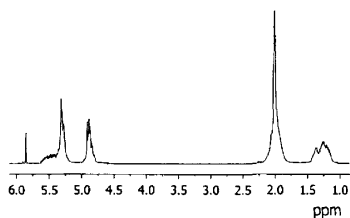
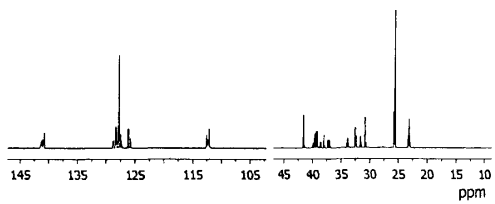
Фиг. 18



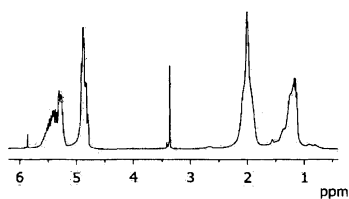
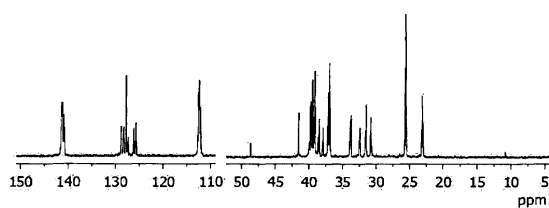
Фиг. 19

039462

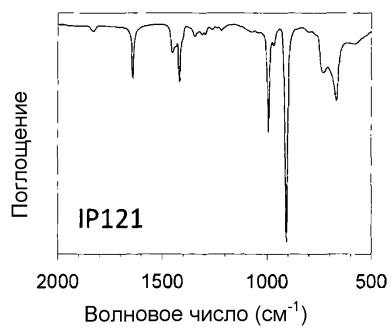
G1539/1



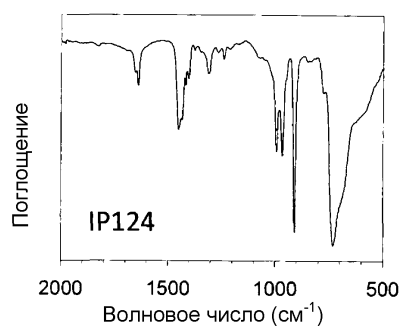
Фиг. 20



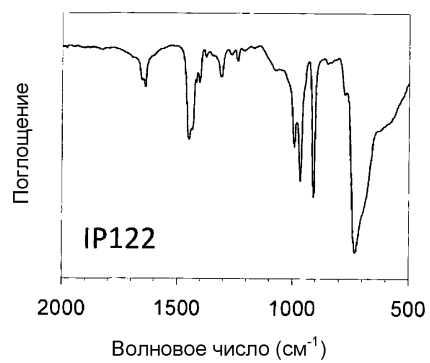
Фиг. 21



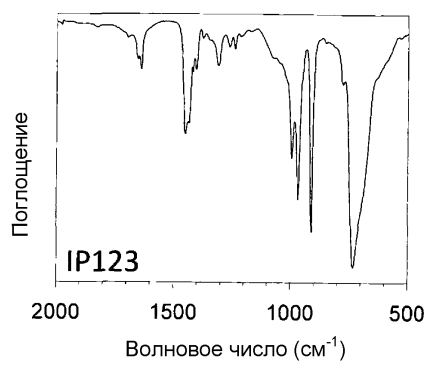
Фиг. 22



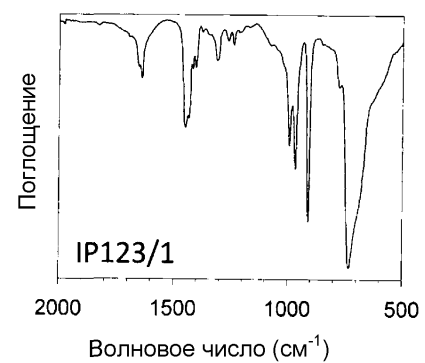
Фиг. 23



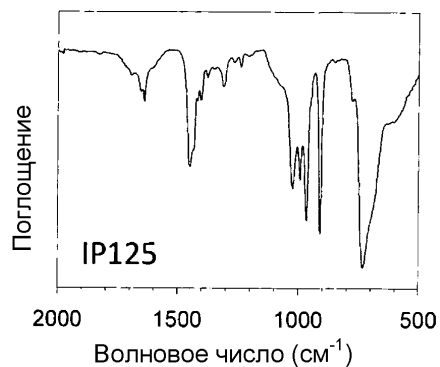
Фиг. 24



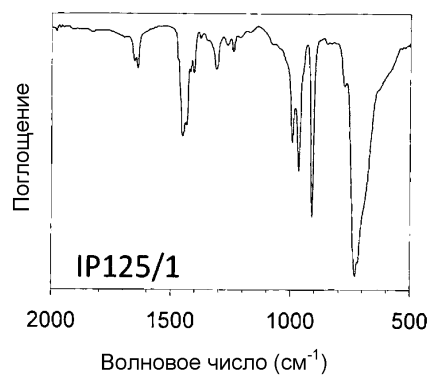
Фиг. 25



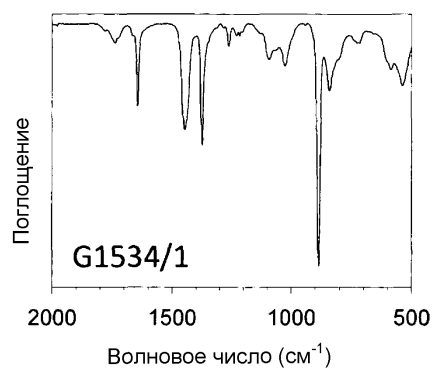
Фиг. 26



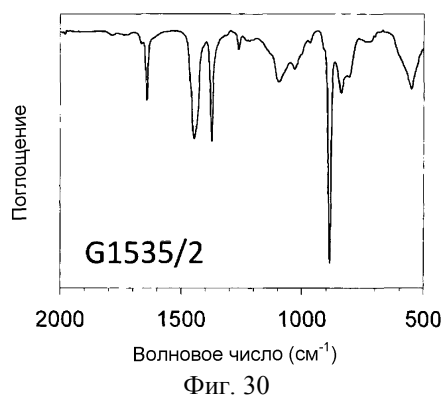
Фиг. 27



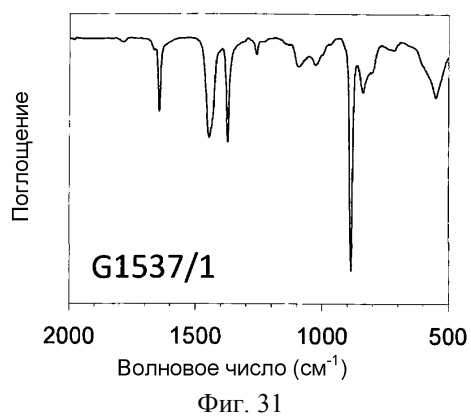
Фиг. 28



Фиг. 29



Фиг. 30



Фиг. 31

