



(51) МПК  
*C07F 17/00* (2006.01)  
*C08F 4/52* (2006.01)  
*C08F 210/12* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008122991/04, 31.10.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 31.10.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 09.11.2005 FR 0511416

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2009 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 27.01.2012 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: QIAN C. et al // J. of Organomet. Chem. v 626, №1, 2, (2001) p.171-175. M. VISSEAU X et al // J. of Organomet. Chem. v 691, №4 (2005) p.86-92. BARBIR-BAUDRY D. Et al // J. of Organomet. Chem. v 647, №1, 2, (2002), p.167-179.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 09.06.2008

(86) Заявка РСТ:  
 EP 2006/010452 (31.10.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2007/054223 (18.05.2007)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спаская, 25, стр.3,  
 ООО "Юридическая фирма Городисский и  
 Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

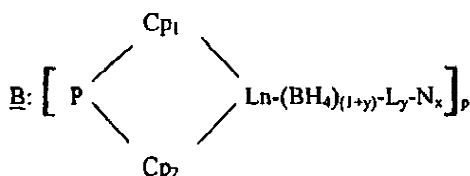
ТЮЙИЕ Жюльен (FR),  
 БУАССОН Кристоф (FR),  
 СПИТЦ Роже (FR)

(73) Патентообладатель(и):

СОСЬЕТЕ ДЕ ТЕКНОЛОЖИ  
 МИШЛЕН (FR),  
 МИШЛЕН РЕШЕРШ Э ТЕКНИК С.А.  
 (CH),  
 ТОТАЛ ПЕТРОКЕМИКАЛЗ ФРАНС (FR),  
 САНТР НАСЪОНАЛЬ ДЕ ЛЯ РЕШЕРШ  
 СЪЕНТИФИК (FR),  
 ЭКОЛЬ СЮПЕРЬЕР ДЕ ШИМИ-ФИЗИК-  
 ЭЛЕКТРОНИК ДЕ ЛИОН (СПЭ) (FR)

(54) БОРГИДРИДНЫЙ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЙ КОМПЛЕКС ЛАНТАНОИДА, ВКЛЮЧАЮЩАЯ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, В КОТОРОЙ ОНА ПРИМЕНЯЕТСЯ, И СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА С БУТАДИЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫЙ ЭТИМ СПОСОБОМ

(57) Реферат:



Настоящее изобретение относится к боргидридному металлоценовому комплексу лантаноида, способу его получения, каталитической системе, включающей боргидридный металлоценовый комплекс, и к способу сополимеризации олефинов на этой каталитической системе. Комплекс согласно изобретению имеет следующую формулу В,

причем лантаноид Ln соединен с одной молекулой лиганда, состоящей из двух циклопентаденильных групп Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub>, которые соединены между собой мостиком Р формулы MR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, где М представляет собой элемент подгруппы IVA, такой как Si, а R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, одинаковые или разные, означают алкильную группу, содержащую от 1 до 20

атомов углерода, L означает щелочной металл, такой как Li, N означает молекулу комплексообразующего растворителя, такого как ТГФ, х представляет собой целое или нецелое число, больше 0, р представляет собой целое число, больше или равное 1, и у представляет собой целое число, больше или равное 0. 4 н. и 5 з.п. ф-лы, 3 табл.

R U 2 4 4 1 0 1 5 C 2

R U 2 4 4 1 0 1 5 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C07F 17/00* (2006.01)  
*C08F 4/52* (2006.01)  
*C08F 210/12* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2008122991/04, 31.10.2006

(24) Effective date for property rights:  
31.10.2006

Priority:

(30) Priority:  
09.11.2005 FR 0511416

(43) Application published: 20.12.2009 Bull. 35

(45) Date of publication: 27.01.2012 Bull. 3

(85) Commencement of national phase: 09.06.2008

(86) PCT application:  
EP 2006/010452 (31.10.2006)

(87) PCT publication:  
WO 2007/054223 (18.05.2007)

Mail address:

129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364

(72) Inventor(s):

**TJuJIE Zhjul'en (FR),  
BUASSON Kristof (FR),  
SPITTs Rozhe (FR)**

(73) Proprietor(s):

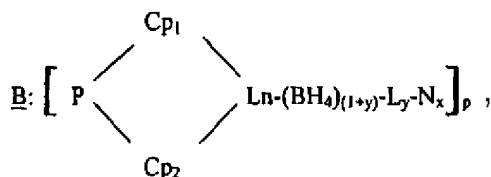
**SOS'ETE DE TEKNOLOZhI MISHLEN (FR),  
MISHLEN REShERSH Eh TEKNIK S.A. (CH),  
TOTAL PETROKEMIKALZ FRANS (FR),  
SANTR NAS'ONAL' DE LJJa REShERSH  
S'ENTIFIK (FR),  
EhKOL' SJUPER'ER DE SHIMI-FIZIK-  
EhLEKTRONIK DE LION (SPEh) (FR)**

(54) **BORON HYDRIDE METALLOCENE LANTHANOID COMPLEX, CATALYST SYSTEM CONTAINING SAID COMPLEX, POLYMERISATION METHOD USING SAID SYSTEM, AND ETHYLENE AND BUTADIENE COPOLYMER OBTAINED USING SAID METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a boron hydride metallocene lanthanoid complex, production method thereof, a catalyst system containing a boron hydride metallocene complex and a method for copolymerisation of olefins on said catalyst system. The disclosed complex has the following formula B:



where

the lanthanoid Ln is bonded with one molecular ligand consisting of two cyclopentadienyl groups Cp<sub>1</sub> and Cp<sub>2</sub>, which are bonded to each other by a bridge P of formula MR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, where M is an element of subgroup IVA, such as Si, and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, identical or different, denote an alkyl group containing 1-20 carbon atoms, L denotes an alkali metal such as Li, N denotes a molecule of a complexing solvent such as tetrahydrofuran, x is an integer or a noninteger greater than 0, p is an integer greater than or equal to 1, and y is an integer greater than or equal to 0.

EFFECT: obtaining boron hydride of a metallocene lanthanoid complex.

9 cl, 3 tbl

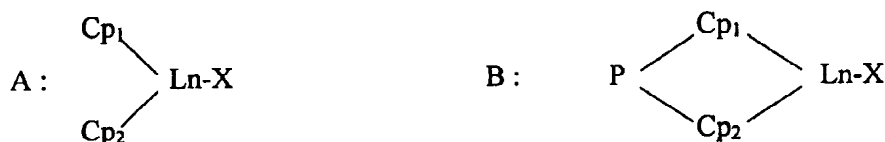
RU 2 441 015 C2

RU 2 441 015 C2

Настоящее изобретение относится к металлоценовому боргидридному комплексу лантаноида, способу его получения, каталитической системе, включающей металлоценовый комплекс боргидрида лантаноида, к способу полимеризации по меньшей мере одного олефина при помощи такой каталитической системы.

5 Применение каталитических систем на основе металлоценовых комплексов галогенидов лантаноидов для сополимеризации этилена и сопряженного диена известно.

Патентный документ EP-A-1092731 указывает на применение для получения сополимеров этилена и сопряженного диена каталитической системы, содержащей  
10 - с одной стороны, металлоорганический комплекс, представленный одной из следующих общих структурных формул А или В:



где

Ln означает металл семейства лантаноидов, который может иметь атомный номер  
20 от 57 до 71,

X означает галоген, который может быть хлором, фтором, бромом или йодом,

Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub>, каждый, содержит цикlopентадиенильную или флуоренильную группу, замещенную или незамещенную, и P представляет собой мостик, отвечающий  
25 формуле MR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, где M означает элемент IVA-группы Периодической системы Менделеева, а R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> означают алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, и

- с другой стороны, сокатализатор, который выбран из группы, содержащей магнийалкил, литийалкил, алюминийалкил или реактив Гриньяра, или который  
30 образует смесь этих компонентов.

Патентный документ WO-A-2004/035639, поданный настоящим заявителем, описывает применение для получения сополимеров этилена и бутадиена каталитической системы, содержащей

35 (i) металлоценовый комплекс лантаноида, представленный одной из следующих формул:



где

Ln означает металл семейства лантаноидов, который может иметь атомный номер  
от 57 до 71,

45 X означает галоген, который может быть хлором, фтором, бромом или йодом, причем в первой формуле указанный металл Ln соединен с двумя молекулами лигандов Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub>, одинаковыми или разными, каждая из которых содержит флуоренильную группу, которая является замещенной или незамещенной, и

50 причем во второй формуле указанный металл Ln соединен с одной молекулой лиганда, состоящей из двух флуоренильных групп Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub>, одинаковых или разных, которые являются замещенными или незамещенными и которые соединены между собой мостиком P, отвечающим формуле MR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, где M означает элемент IVA-группы Периодической системы Менделеева, а R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> означают алкильную группу,

содержащую от 1 до 20 атомов углерода, и

(ii) сокатализатор, относящийся к группе, образованной магнийалкилом, литийалкилом, алюминийалкилом, реактивом Гриньяра, или образованный из смеси этих компонентов.

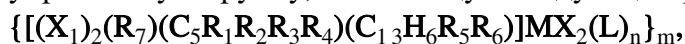
5 Другие каталитические системы на основе моноциклопентадиенильного комплекса типа боргидрида лантаноида известны в литературе, в частности, для гомополимеризации диолефинов.

Можно, например, назвать статью D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2000, 2333-2336, в которой упоминается комплекс формулы  $(C_5H(iPr)_4)Ln(BH_4)_2(TGF)$ , включающий моноциклопентадиенильный лиганд, замещенный изопропильной группой (iPr), где TGF представляет собой тетрагидрофуран, для гомополимеризации изопрена или стирола после алкилирования сокатализатором литийорганического типа.

15 Позднее в статье F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, *Macromolecules* 2005, 38, 3162-3169 было раскрыто применение сходного комплекса формулы  $(C_5Me_4(nPr))Nd(BH_4)_2(TGF)_2$ , включающего пентазамещенный моноциклопентадиенильный лиганд, где nPr представляет собой n-пропильную группу, для 1,4-транс-стереоспецифической полимеризации изопрена после алкилирования сокатализатором диалкилмагниевого типа.

Можно также назвать работы M. Visseaux et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, (2006), pp.86-92, где описывается, что металлоцен  $Cp^*_2Nd(BH_4)(TGF)$ , когда он используется в сочетании с бутилэтилмагнием, даже в присутствии большого избытка TGF, образует очень активный катализатор для этилена и в присутствии стехиометрического количества бутилэтилмагния позволяет провести 1,4-транс-стереоспецифическую полимеризацию изопрена.

Патентный документ Китая 1286256 описывает в качестве катализатора полимеризации для получения полиметакрилатов металлоценовый комплекс боргидрида лантаноида, содержащий молекулу лиганда, включающую флуоренильную группу, отвечающую следующей формуле:



где

35  $X_1$  означает алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов С, или фенильную группу,

$X_2$  означает Cl,  $BH_4$ , H, алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода,  $N[Si(CH_3)_3]_2$ ,  $CH_2[Si(CH_3)_3]$  или тетрагидрофуран,

40  $R_1, R_3, R_4$  означают H или радикал  $CH_3$ ,

$R_2$  означает H,

$R_5, R_6$  означают H, алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода, или  $Si(CH_3)_3$ ,

45  $R_7$  означает Si, C, Ge или Sn,

M означает лантаноид, итрий или скандий,

L означает  $Si(CH_3)_3$ ,  $Li(THF)_4$ , [краун-эфир Y] или [краун-эфир Y]-2,4-эпоксигексацикл,

n означает 0 или 1, и m=1 или 2 (если m=2, n=0),

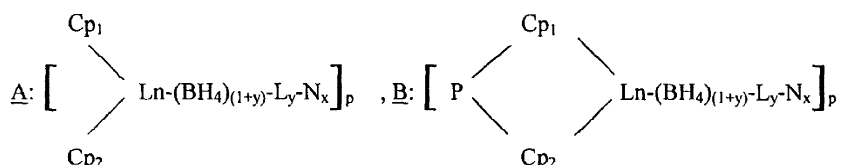
50 Y представляет собой одновалентный металл.

Другое недавнее направление исследований относится к металлоценовым комплексам боргидридов лантаноидов, включающим лиганд на основе двух циклопентадиенильных групп. Можно назвать, например, работы S.M. Cendrowski-

Guillaume et al. Organometallics 2000, 19, 5654-5660 и Macromolecules 2003, 36, 54-60, где раскрывается применение такого металлоценового комплекса формулы  $(C_5Me_5)_2Sm(BH_4)(THF)$ , где Me представляет собой метильную группу, а Sm означает самарий, для стереоспецифического катализа полимеризации  $\epsilon$ -капролактона с раскрытием цикла.

До настоящего времени сополимеризация олефинов и сопряженных диенов с помощью металлоценовых комплексов боргидридов лантаноидов не была продемонстрирована и остается задачей, которую надо решить.

Задачей настоящего изобретения является устранение этого недостатка, и эта задача решается тем, что заявитель обнаружил, что металлоценовый комплекс боргидрида лантаноида, отвечающий одной из двух следующих формул A и B:



где

Ln означает лантаноид с атомным номером от 57 до 71 включительно, причем в формуле A Ln соединен с двумя лигандами Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub>, каждый из которых выбран из циклопентадиенильной или флуоренильной групп, одинаковых или разных, замещенных или незамещенных, однако Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub> не могут означать две флуоренильные группы,

причем в формуле B Ln соединен с одним лигандом, состоящим из двух групп Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub>, выбранных из циклопентадиенильной или флуоренильной групп, одинаковых или разных, замещенных или незамещенных, однако Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub> не могут означать две флуоренильные группы, и которые соединены между собой мостиком P, отвечающим формуле MR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, где M представляет собой элемент подгруппы IVA таблицы Менделеева, и R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, одинаковые или разные, означают алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода,

где L означает щелочной металл, выбранный из группы, образованной литием, натрием и калием,

N означает молекулу комплексообразующего растворителя, такого как простой эфир,

x представляет собой целое или не целое число, большее 0,

y представляет собой целое число, больше или равное 0, и

p представляет собой целое число, равное 1 или 2,

в сочетании с сокатализатором алкилирования, выбранным из группы, образованной магнийалкилом, литийалкилом, реактивом Гриньяра и смесью литийалкила и алюминийалкила, подходит для сополимеризации олефинов, в частности для сополимеризации моноолефинов и сопряженных диенов, и еще более конкретно, для получения сополимеров этилена и бутадиена при повышенной каталитической активности.

Следует отметить, что, насколько известно заявителю, металлоценовый комплекс боргидрида лантаноида согласно изобретению, отвечающий формуле A, в которой когда y больше или равен 1, и два лиганда Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub>, одинаковые или разные, либо каждый образует циклопентадиенильную группу, либо образуют циклопентадиенильную или флуоренильную группы, замещенные или незамещенные, или

когда  $u$  равен 0, и два лиганда  $Cp_1$  и  $Cp_2$  образуют соответственно циклопентадиенильную группу и флуоренильную группу, замещенные или незамещенные,

а также металлоценовый комплекс, отвечающий формуле В, в которой  
 когда  $u$  равен 0, и два лиганда  $Cp_1$  и  $Cp_2$ , одинаковые или разные, каждый образует группу, выбранную из циклопентадиенильной и флуоренильной групп, замещенных или незамещенных,

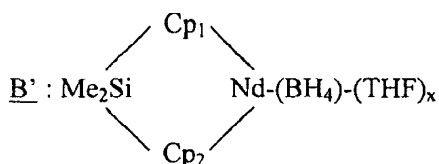
является новым и, вместе с сокатализатором алкилирования, выбранным из группы, образованной магнийалкилом, литийалкилом, реактивом Гриньяра и смесью литийалкила и алюминийалкила, в настоящее время впервые позволяет сополимеризовать различные олефины или по меньшей мере один олефин с по меньшей мере одним сопряженным диеном.

Согласно одной предпочтительной форме реализации в комплексах, отвечающих формулам А и В,  $p$  равен 1.

Указанный новый комплекс по изобретению получен способом приготовления, включающим взаимодействие соли лиганда формулы  $Cp_1Cp_2-L_2$  или  $P-Cp_1Cp_2-L_2$  и трис(боргидрида) лантаноида  $Ln$ , растворенного в указанном комплексообразующем растворителе и имеющего формулу  $Ln(BH_4)_3N_3$ .

Согласно одному варианту реализации изобретения этот способ получения включает выливание при температуре окружающей среды указанной соли лиганда, растворенной в другом растворителе, таком как диэтиловый эфир, на указанный раствор трис(боргидрида) лантаноида, растворенного в этом другом растворителе, перемешивание раствора при температуре окружающей среды, фильтрацию перемешанного раствора, концентрирование фильтрата и/или сушку продукта, добавление при необходимости плохого растворителя в концентрат, чтобы осадить продукт.

Комплексы, которые отвечают, в частности, формуле В, мостикового типа с мостиком формулы  $MR_1R_2$ , в которой элемент  $M$  предпочтительно является кремнием, а  $R_1$  и  $R_2$  предпочтительно означают метильную группу и, более предпочтительно, комплексы, отвечающие формуле



где  $Cp_1$  и  $Cp_2$  выбраны из циклопентадиенильных групп, одинаковых или разных, замещенных или незамещенных, и  $Cp_2$  может, кроме того, означать замещенную или незамещенную флуоренильную группу, которые не содержат щелочного металла, вместе с сокатализатором алкилирования могут с выгодой применяться в качестве катализатора полимеризации олефинов и, в частности, для сополимеризации моноолефинов и сопряженных диенов, еще более конкретно, для получения сополимеров этилена и бутадиена при хорошей каталитической активности.

Предпочтительно, чтобы в указанном комплексе  $Cp_1$  означал незамещенную циклопентадиенильную группу формулы  $C_5H_4$ , а  $Cp_2$  означал циклопентадиенильную группу, замещенную триметилсилильной группой формулы  $C_5H_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ .

Комплексы, которые отвечают формулам А и В, получают любыми способами, которые сами по себе известны и описаны в литературе.

Предпочтительно, указанный сокатализатор является бутилоктилмагнием.

Заявитель обнаружил, что каталитическая система на основе металлоценового комплекса, отвечающего формулам A и B, предпочтительно B', позволяет предпочтительно сополимеризовать по меньшей мере два олефина, таких как моноолефины и/или диолефины, чего не было известно в предшествующем уровне техники для каталитических систем на основе металлоценового комплекса типа боргидрида лантаноида.

Другой аспект изобретения относится к способу сополимеризации согласно изобретению по меньшей мере одного олефинового мономера, такого как моноолефин, с по меньшей мере одним диолефином, который включает взаимодействие указанной каталитической системы на основе металлоценового комплекса, отвечающего формулам A и B, предпочтительно B', в присутствии указанных мономеров, предпочтительно эта реакция проводится в суспензии или растворе, в углеводородном растворителе, таком как толуол, и при температуре от -20°C до 120°C.

Эта реакция может быть проведена при разных давлениях, составляющих предпочтительно от 1 бара до 50 бар, и также предпочтительно при предпочтительной температуре, составляющей от 20°C до 90°C.

Способ сополимеризации предпочтительно включает

(i) предварительное приготовление указанной каталитической системы вне полимеризационной среды, приводя к вступлению указанного комплекса во взаимодействие с указанным сокатализатором, затем

(ii) реакцию каталитической системы, полученной на этапе (i), в присутствии мономеров, которые нужно заподимеризовать.

Как вариант, однако следует отметить, что каталитическая система может быть образована *in situ* в полимеризационной среде.

Согласно одному особенно выгодному примеру реализации изобретения этот способ включает сополимеризацию этилена и бутадиена для получения сополимера этилен/бутадиен, в котором

- мольная доля звеньев бутадиена благоприятно выше 24%, еще более благоприятно, больше или равна 45%, причем

- звенья бутадиена присоединены по типу 1,2 (винильные) и в подавляющем большинстве (то есть больше или равно 87%) по типу 1,4.

Согласно одному отличительному признаку изобретения используется мольное отношение (сокатализатор/комплекс), меньше или равное 10, предпочтительно меньше или равное 5.

Выгодно, что сополимеры согласно изобретению имеют, кроме того, коэффициент полидисперсности  $I_p$ , который ниже 2,5 и, еще более выгодно, меньше или равный 2,0. Так же как молекулярные массы  $M_n$ , коэффициенты полидисперсности  $I_p$  были определены в настоящем описании с помощью стерической эксклюзионной хроматографии (см. приложение 1).

Указанные выше характеристики настоящего изобретения, а также другие будут лучше поняты после прочтения следующего описания нескольких примеров осуществления изобретения.

Для всех следующих примеров работали в атмосфере аргона и предварительно сушили применяемые растворители путем реакции с натрием с последующей отгонкой, или же на молекулярных ситах 3Å при продувке аргоном.

Все металлоценовые комплексы, синтезированные ниже, анализировали методом



<sup>1</sup>H-ЯМР в ТГФ-d8 при температуре 22°C, используя спектрометр "BRUKER DRX 300" с частотой 300 МГц.

Микроструктуру каждого сополимера, полученного в этих примерах, определяли методами <sup>1</sup>H-ЯМР и <sup>13</sup>C-ЯМР, описанными в приложенном дополнении 2. Для этой цели использовали спектрометр под названием "BRUKER DRX 400", с частотой 400 МГц для метода <sup>1</sup>H-ЯМР и 100,6 МГц для метода <sup>13</sup>C-ЯМР. Отнесение спектров проводилось с помощью зонда "QNP" 5 мм при температуре 363 К. В качестве растворителя использовали смесь тетрахлорэтилена и пердегтеробензола (объемное отношение 2:1).

1) Синтез соответствующего изобретению комплекса 1 типа боргидридного металлоцена лантаноида брутто-формулы [Me<sub>2</sub>SiCpFluNd(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Li(THF)] (Cp=C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; Flu=C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)

а) Синтезировали соль брутто-формулы [Me<sub>2</sub>SiCpFlu]Li<sub>2</sub>(ТГФ)<sub>2</sub> (Me, Cp и Flu означают соответственно метильную, циклопентадиенильную и флуоренильную группы).

Для этого сначала синтезировали соединение формулы [Me<sub>2</sub>Si(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)]. При температуре окружающей среды выливали раствор [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>][Li] (0,98 г, 13,6 ммоль) в ТГФ (50 мл) в раствор Me<sub>2</sub>Si(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)Cl (1,76 г, 6,8 ммоль) в ТГФ (50 мл). Раствор перемешивали 4 часа, затем гидролизовали насыщенным водным раствором хлорида аммония (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>)<sub>sat</sub>. Органическую фазу промывали два раза 30 мл (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>)<sub>sat</sub>, затем сушили над сульфатом магния. После этого растворитель выпаривали и полученное оранжевое масло сушили в вакууме в течение 8 часов. Было получено 1,82 г [Me<sub>2</sub>Si(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)] (выход = 93%).

7,9 мл раствора BuLi (1,6 М, 12,6 ммоль) при температуре окружающей среды выливали в раствор Me<sub>2</sub>Si(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>) (1,82 г, 6,3 ммоль) в ТГФ (100 мл). Смесь перемешивали 4 часа, затем растворитель выпаривали в вакууме. Полученный остаток три раза промывали 40 мл гептана при 0°C, затем сушили в вакууме. Было получено 2,41 г дилитиевой соли (выход 86%).

Продукт был охарактеризован посредством протонного ЯМР, его брутто-формула имеет вид [Me<sub>2</sub>SiCpFlu]Li<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (M=444,55 г·моль<sup>-1</sup>). Отнесения следующие:

<sup>1</sup>H-ЯМР (пиридин-d5, 22°C): δ = 1,20 ppm (с, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,58 ppm (м, 8H, β-CH<sub>2</sub> от ТГФ), 3,63 ppm (м, 8H, α-CH<sub>2</sub> от ТГФ), 6,65 ppm (с, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6,95 ppm (с, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 7,07 ppm (т, J<sub>H-H</sub>=8 Гц, 2H, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>), 7,31 ppm (т, J<sub>H-H</sub>=8 Гц, 2H, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>), 8,60 ppm (д, J<sub>H-H</sub>=8 Гц, 2H, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>), 8,70 ppm (д, J<sub>H-H</sub>=8 Гц, 2H, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>).

б) Кроме того, синтезировали боргидрид неодима формулы Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(ТГФ)<sub>3</sub>, как описано в статье S.M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, Organometallics 2000, 19, 5654-5660.

в) Затем следующим образом синтезировали соединение 1 по изобретению: при температуре окружающей среды выливали раствор соли [Me<sub>2</sub>SiCpFlu]Li<sub>2</sub>(ТГФ)<sub>2</sub> (0,500 г, 1,1 ммоль) в ТГФ (50 мл) в раствор Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(ТГФ)<sub>3</sub> (0,456 г, 1,1 ммоль) в ТГФ (50 мл). Смесь перемешивали 12 часов, затем растворитель выпаривали в вакууме. Остаток вводили в толуол, затем суспензию фильтровали. Растворитель фильтра выпаривали, затем твердый остаток промывали два раза 20 мл холодного пентана. Таким образом после сушки в вакууме было получено 0,55 г зеленого соединения.

Продукт был охарактеризован методом протонного ЯМР.

Реакция привела к соответствующему изобретению неодимовому комплексу 4

брутто-формулы

$[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{TГФ})]$  ( $M=539,42 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

Сигналы, полученные протонным ЯМР в ТГФ-d8, следующие:

$^1\text{H}$ -ЯМР (ТГФ-d8, 22°C):  $\delta = -5,8 \text{ ppm}$  (шир., 2H, CH от  $\text{C}_5\text{H}_4$  или  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ );  $-4,1 \text{ ppm}$  (шир., 2H, CH от  $\text{C}_5\text{H}_4$  или  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ );  $-1,1 \text{ ppm}$  (шир., 2H, CH от  $\text{C}_5\text{H}_4$  или  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ );  $0,8 \text{ ppm}$  (шир., 2H, CH от  $\text{C}_5\text{H}_4$  или  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ );  $3,2 \text{ ppm}$  (шир., 2H, CH от  $\text{C}_5\text{H}_4$  или  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ );  $4,7 \text{ ppm}$  (шир., 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ );  $14 \text{ ppm}$  (2H, шир., CH от  $\text{C}_5\text{H}_4$  или  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ );  $73 \text{ ppm}$  (оч.шир, 8H,  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2$ ).

(Шир. означает широкий сигнал (пик, размытый на 1-5 ppm), а оч.шир. означает очень широкий сигнал (пик, размытый более чем на 5 ppm)).

2) Синтез соответствующего изобретению комплексу 2 типа боргидридного металлоцена лантаноида брутто-формулы  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})\text{FluNd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$  ( $\text{TMS}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{Flu}=\text{C}_{13}\text{H}_8$ )

а) Боргидрид неодима формулы  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  синтезировали, как описано в статье S.M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, Organometallics 2000, 19, 5654-5660.

б) Затем следующим образом синтезировали соединение 2 по изобретению:

при температуре окружающей среды выливали раствор  $[\text{Me}_3\text{Si-C}_5\text{H}_4][\text{Li}]$  (1,47 г, 10 ммоль) в ТГФ (20 мл) в раствор  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$  (2,64 г, 10 ммоль) в ТГФ (50 мл).

Смесь перемешивали 4 часа, затем раствор охлаждали до  $-20^\circ\text{C}$ . После этого добавляли 12,7 мл раствора  $\text{BuLi}$  (1,6 М, 20 ммоль). Смесь доводили до температуры окружающей среды, после чего перемешивали в течение 12 часов.

Полученный раствор, который содержал дилитиевую соль  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$  выливали затем при температуре окружающей среды в раствор  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{TГФ})_3$  (4,13 г, 10 ммоль) в ТГФ (50 мл). Смесь продолжали перемешивать при температуре окружающей среды в течение 12 часов, затем растворитель выпаривали в вакууме. Остаток вводили в толуол (75 мл) и белую соль удаляли фильтрацией. Растворитель фильтрата затем выпаривали. Твердую фазу промывали три раза толуолом при  $0^\circ\text{C}$  (40 мл). После сушки в вакууме было получено 2,60 г продукта, имевшего вид зеленого порошка.

Таким образом, реакция привела к комплексу 2, который имеет брутто-формулу

$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})\text{FluNd}(\text{BH}_4)(\text{TГФ})]$  ( $M=589,75 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ )

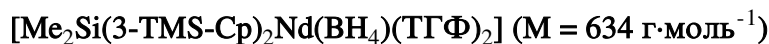
3) Синтез соответствующего изобретению комплексу 3 типа боргидридного металлоцена лантаноида формулы  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{TГФ})_2(\text{TMS}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ )

а) Боргидрид неодима формулы  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{TГФ})_3$  синтезировали, как описано в статье S.M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, Organometallics 2000, 19, 5654-5660.

б) Затем следующим образом синтезировали соединение 3 по изобретению:

Выливали 12,4 мл раствора  $\text{BuLi}$  (1,6 М, 19,8 ммоль) в раствор  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})_2$  (3,29 г, 9,9 ммоль) в ТГФ (100 мл), охлажденный до  $0^\circ\text{C}$ . Смесь перемешивали 30 минут при  $5^\circ\text{C}$ , затем 6 часов при температуре окружающей среды. Этот раствор выливали затем в раствор  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{TГФ})_3$  (4,00 г, 9,9 ммоль) в ТГФ (100 мл). Смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 12 часов, затем ТГФ выпаривали в вакууме. Остаток вводили в толуол (75 мл) и полученную суспензию фильтровали. Фильтрат концентрировали, затем медленно охлаждали до температуры  $-20^\circ\text{C}$ . Были образованы синие кристаллы (1,00 г).

Продукт анализировали методом протонного ЯМР. Итак, реакция привела к неодимовому комплексу 3 по изобретению брутто-формулы



Сигналы, полученные по  $^1\text{H}$ -ЯМР, и их отнесения следующие:

$^1\text{H}$ -ЯМР (пиридин-d5, 22°C):  $\delta = -14,39$  ppm (шир.,  $\text{C}_5\text{H}_3$ );  $-12,65$  ppm (шир.,  $\text{C}_5\text{H}_3$ );  $-12,31$  ppm (шир.,  $\text{C}_5\text{H}_3$ );  $-11,34$  ppm (шир.,  $\text{C}_5\text{H}_3$ );  $-2,80$  ppm (с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  мезоформа);  $-1,18$  ppm (с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  рацемическая форма);  $0,02$  ppm (с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  мезоформа);  $1,59$  и  $3,63$  ppm (с,  $2^*\text{8H}$ ,  $2^*\text{TГФ}$ );  $2,59$  ppm (с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , рацемическая форма);  $4,00$  ppm (с,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , мезоформа);  $14,14$  ppm (шир.,  $\text{C}_5\text{H}_3$ );  $20,24$  ppm (шир.,  $\text{C}_5\text{H}_3$ );  $49$  ppm (оч.шир.,  $4\text{H}$ ,  $\text{Nd}(\text{BH}_4)$ ).

(Шир. означает широкий сигнал (пик, размытый на 1-5 ppm), а оч.шир. означает очень широкий сигнал (пик, размытый более чем на 5 ppm)).

#### 4) Опыт по сополимеризации при низком давлении на комплексах 1 и 2

Комплексы 1 и 2 использовали вместе с бутилоктилмагнием (сокращенно "BOMAG") в качестве сокатализатора алкилирования для сополимеризации этилена и бутадиена. Каждую каталитическую систему 1 или 2 готовили, проводя предварительную активацию комплекса 1 или 2 сокатализатором "BOMAG", при мольном отношении (Mg сокатализатор/Nd комплекс), равном 5, причем продолжительность активации составляла 15 мин для всех опытов с 10-1 по 10-8.

Процессы полимеризации протекали в стеклянном реакторе объемом 250 мл, в 200 мл толуола при температуре 80°C и начальном давлении 4 бара. Мономеры вводили в среду в виде смеси газов, содержащей от 20% до 30% бутадиена. Были также проведены опыты, где мономерная смесь содержала 50% и 75% бутадиена. В этих случаях подача мономеров проводилась путем растворения бутадиена в растворе катализатора при низкой температуре, с последующим добавлением этилена в газообразном виде. Затем среду нагревали до температуры 80°C. Количества этилена и бутадиена определяли так, чтобы начальное давление при 80°C было около 4 бар.

Через  $t$  минут реакции полимеризацию останавливали путем охлаждения и дегазации реактора, затем сополимер получали осаждением в метаноле. После сушки получена масса  $m$  (г) полимера.

Таблица 1  
Условия полимеризации (комплексы 1 и 2)

Опыт	Комплекс	Комплекс, мг	[Nd], мкмоль·л <sup>-1</sup>	[Mg], мкмоль·л <sup>-1</sup>	%Bd в подаче	Масса сополимера, г	Длительность полимеризации
4-1	1	18,4	171	1010	20	3,13	10
4-2	1	18,6	172	1045	30	4,00	10
4-3	1	18,8	174	1055	50	3,80	20
4-4	1	19,6	182	1110	75	0,80	20
4-5	2	20,1	170	970	20	5,40	12
4-6	2	20,0	170	965	30	4,10	10
4-7	2	19,9	169	960	50	4,40	30
4-8	2	20,9	177	995	75	1,70	60
4-9	3	13,9	145	2900	5	3,3	92

Таблица 2  
Активности комплексов 1 и 2 и макроструктура сополимеров

Опыт	Активность в г·моль <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>	Активность в г·г <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>	Mn в г·моль <sup>-1</sup>	Ip
4-1	458800	850	4450	2,01
4-2	696050	1290	6920	1,74

4-3	327100	606	8550	1,76
4-4	66050	122	2100	1,59
4-5	792200	1343	7200	1,82
4-6	725400	1230	6880	1,60
4-7	260800	442	8020	1,75
4-8	48000	81	3710	1,68
4-9	99000	155	5400	1,56

5

10

15

20

Опыт	% мол. звеньев Vd в подаче	% мол. звеньев Vd в сополимере	% мол. звеньев Vd в присоединении 1,4 (т.е. транс)	% мол. присоединений 1,2
4-1	20	29,2	97,1 (-)	2,9
4-2	30	44,5	96,9 (98,8)	3,1
4-3	50	49,1	95,8 (98,8)	4,2
4-4	75	49,6	87,0 (-)	13,0
4-5	20	24,5	97,6 (>99)	2,4
4-6	30	39,0	96,9 (>99)	3,1
4-7	50	45,2	95,9 (>99)	4,1
4-8	75	47,2	89,7 (>99)	10,3
4-9	5	9,4	97,1	2,9

Как видно из таблицы 3, представляется, что комплексы 1 и 2 согласно изобретению позволяют получить сополимеры этилена и бутадиена, в которых звенья бутадиена присутствуют в мольной доле выше 15%, даже 45%, и всегда содержат очень высокую мольную долю присоединений по типу 1,4, больше или равную 87%.

### Приложение 1

#### Анализ сополимеров

#### методом стерической эксклюзионной хроматографии

а) Для сополимеров, растворимых при температуре окружающей среды в тетрагидрофуране (ТГФ), молекулярные массы были определены методом стерической эксклюзионной хроматографии в ТГФ. Образцы впрыскивают с помощью инжектора "Waters 717" и насоса "Waters 515 HPLC" со скоростью 1 мл·мин<sup>-1</sup> в ряд колонок "Polymer Laboratories".

Этот набор колонок, помещенный в термостатированную камеру при 45°C, состоит из

- 1 форколонка PL Gel 5 мкм,
- 2 колонки PL Gel 5 мкм Mixte C,
- 1 колонка PL Gel 5 мкм-500 Å.

Детектирование проводят с помощью рефрактометра "Waters 410".

Молекулярные массы определяли с помощью универсальной калибровки по полистирольным образцам, сертифицированным компанией "Polymer Laboratories" и с помощью двойного детектирования рефрактометром в сочетании с вискозиметрией.

Не будучи абсолютным методом, стерическая эксклюзионная хроматография позволяет оценить молекулярно-массовое распределение полимера. Исходя из имеющихся в продаже эталонных продуктов, можно определить разные среднечисловые (Mn) и средневесовые (Mw) веса и рассчитать коэффициент полидисперсности ( $I_p = Mw/Mn$ ).

б) Для сополимеров, не растворимых при температуре окружающей среды в тетрагидрофуране, молекулярные массы определяли в 1,2,4-трихлорбензоле. Сначала их растворяли при высокой температуре (4 ч при 150°C), затем вводили при 150°C со

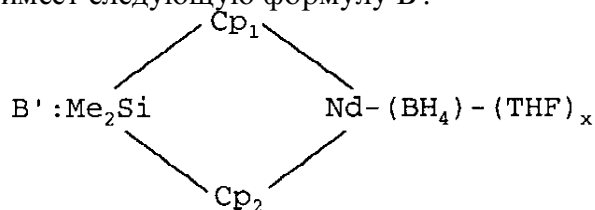
скоростью 1 мл·мин<sup>-1</sup> в хроматограф "Waters Alliance GPCV 2000", оборудованный тремя колонками "Styragel" (2 колонки "HT6E" и 1 колонка "HT2").

Детектирование проводили с помощью рефрактометра "Waters".

Молекулярные массы определяли по относительной калибровке, используя стирольные эталоны, сертифицированные "Polymer Laboratories".

#### Формула изобретения

1. Металлоценовый комплекс боргидрида лантаноида, отличающийся тем, что он имеет следующую формулу В':

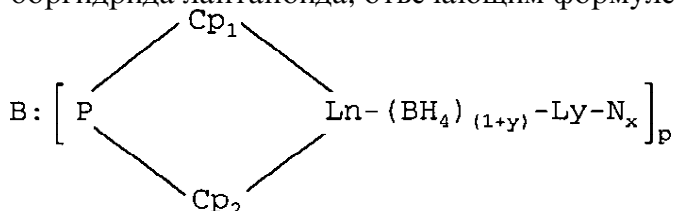


где Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub> выбраны из циклопентадиенильных групп, одинаковых или разных, замещенных триметилсилильной группой или незамещенных, причем Cp<sub>2</sub> может, кроме того, означать замещенную или незамещенную флуоренильную группу, и x представляет собой целое или не целое число больше 0.

2. Способ получения комплекса по п.1, отличающийся тем, что он включает реакцию соли лиганда формулы P-Cp<sub>1</sub>Cp<sub>2</sub>-L<sub>2</sub> и раствора трис(боргидрида) лантаноида Ln, растворенного в ТГФ и имеющего формулу Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(ТГФ)<sub>3</sub>, где P представляет собой мостиковую связь Me<sub>2</sub>Si, где Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub> выбраны из циклопентадиенильных групп, одинаковых или разных, замещенных триметилсилильной группой или незамещенных, причем Cp<sub>2</sub> может, кроме того, означать замещенную или незамещенную флуоренильную группу, L означает щелочной металл, выбранный из группы, образованной литием.

3. Способ получения комплекса по п.2, отличающийся тем, что он включает выливание при температуре окружающей среды указанной соли лиганда, растворенной в ТГФ, на указанный раствор трис(боргидрида) лантаноида, растворенного в ТГФ.

4. Каталитическая система, используемая для сополимеризации по меньшей мере этилена и бутадиена, содержащая, с одной стороны, металлоценовый комплекс лантаноида и, с другой стороны, бутилоктилмагний в качестве сокатализатора, отличающаяся тем, что указанный комплекс является металлоценовым комплексом боргидрида лантаноида, отвечающим формуле В:



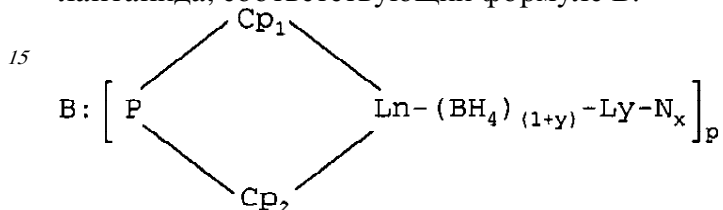
где Ln означает неодим,

причем в формуле В лиганд соединен с Ln и состоит из двух групп Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub>, каждая из которых выбрана из циклопентадиенильных групп, одинаковых или разных, замещенных триметилсилильной группой или незамещенных, или флуоренильных групп, при условии, что Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub> не являются одновременно флуоренильными группами, и которые связаны между собой мостиком P, представляющим собой мостиковую связь Me<sub>2</sub>Si,

где L означает литий,  
 N означает молекулу комплексообразующего растворителя ТГФ,  
 x представляет собой целое число, равное 1 или 2, y представляет собой целое число,  
 равное 0 или 1, и  
 5 р представляет собой целое число, которое равно 1.

5. Способ сополимеризации по меньшей мере этилена и бутадиена, отличающийся тем, что он включает:

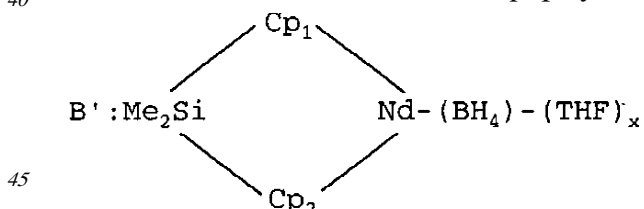
(i) предварительное получение каталитической системы путем проведения реакции  
 10 металлоценового комплекса с бутилоктилмагнием в качестве сокатализатора, при  
 молярном соотношении сокатализатор/комплекс, меньшем или равном 5, причем  
 указанный комплекс представляет собой боргидридный металлоценовый комплекс  
 лантанида, соответствующий формуле В:



20 где Ln означает неодим,  
 причем в формуле В лиганд соединен с Ln и состоит из двух групп Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub>, каждая  
 из которых выбрана из циклопентадиенильных групп, одинаковых или разных,  
 замещенных триметилсилильной группой или незамещенных, или флуоренильных  
 25 групп, при условии, что Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub> не являются одновременно флуоренильными  
 группами, которые связаны между собой мостиком Р, представляющим собой  
 мостиковую связь Me<sub>2</sub>Si,

где L означает литий,  
 30 N означает молекулу комплексообразующего растворителя ТГФ,  
 x представляет собой целое число, равное 1 или 2,  
 y представляет собой целое число, равное 0 или 1, и  
 р представляет собой целое число, которое равно 1, и затем  
 ii) проведение реакции в суспензии или в растворе, в углеводородном растворителе,  
 35 таком как толуол, при температуре от -20°C до 120°C указанной каталитической  
 системы, полученной на этапе (i), в присутствии указанных мономеров бутадиена и  
 этилена, которые требуется запolyмеризовать.

6. Способ сополимеризации по п.5, отличающийся тем, что металлоценовый  
 40 комплекс лантаноида отвечает формуле В':



где Cp<sub>1</sub> и Cp<sub>2</sub> выбраны из циклопентадиенильных групп, одинаковых или разных,  
 замещенных триметилсилильной группой или незамещенных, причем Cp<sub>2</sub> может,  
 50 кроме того, означать флуоренильную группу, и x представляет собой целое число,  
 равное 1 или 2.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что Cp<sub>2</sub> означает незамещенную  
 флуоренильную группу формулы C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>, а Cp<sub>1</sub> означает циклопентадиенильную

группу, замещенную триметилсилильной группой.

8. Способ сополимеризации по п.5, отличающийся тем, что мольная доля звеньев бутадиена в указанном сополимере выше 24%.

5 9. Способ по п.5, отличающийся тем, что мольная доля звеньев бутадиена в указанном сополимере больше или равна 45%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50