

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **018583**

(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2013.09.30**

**(51)** Int. Cl. *C08G 63/08* (2006.01)

**(21)** Номер заявки  
**201070998**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2009.02.17**

---

**(54) ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3 ГРУППЫ НА ОСНОВЕ  
БИС(НАФТОКСИ)ПИРИДИНОВЫХ И БИС(НАФТОКСИ)ТИОФЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ  
ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАЗРЫВОМ КОЛЬЦА ПОЛЯРНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ  
МОНОМЕРОВ**

---

**(31)** 08290186.9

**(32)** 2008.02.25

**(33)** EP

**(43)** 2011.02.28

**(86)** PCT/EP2009/051869

**(87)** WO 2009/106459 2009.09.03

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**ТОТАЛ ПЕТРОКЕМИКАЛЗ РЕСЕРЧ  
ФЕЛЮИ (ВЕ); САНТР НАСИОНАЛЬ  
ДЕ ЛЯ РЕШЕРШ СЪЯНТИФИК  
(КНРС) (FR)**

**(72)** Изобретатель:  
**Карпантье Жан-Франсуа, Кириллов  
Евгений (FR), Разави Аббас (BE)**

**(74)** Представитель:  
**Носырева Е.Л. (RU)**

**(56)** YU CUIPING ET AL.: "Ring-opening polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate using rare earth tris(4-tert-butylphenolate)s as a single component initiator", April 2004 (2004-04-02), J. MOL. CATAL. A CHEM.; JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL APR. 2 2004, vol. 212, NR. 1-2, PAGE(S) 365-369, XP002490011, the whole document

YU TE-LIANG ET AL.: "Catalysts for the ring-opening polymerization of epsilon -caprolactone and L-lactide and the mechanistic study", POLYMER; POLYMER JUL 25 2005, vol. 46, no. 16, 25 July 2005 (2005-07-25), pages 5909-5917, XP002490010, the whole document

DATABASE WPI Week 200745, Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-460011, XP002490012 & CN 1911935 A (CHANGCHUN APPLIED CHEM INST CHINESE ACAD), 14 February 2007 (2007-02-14), abstract

---

**(57)** Данное изобретение относится к применению пост-металлоценовых комплексов 3 группы на основе пространственно затрудненных бис(нафтокси)пиридиновых и бис(нафтокси)тиофеновых лигандов в полимеризации с разрывом кольца полярных мономеров, таких как, например, лактоны, лактиды, циклические карбонаты.

---

**B1**

**018583**

**018583 B1**

Данное изобретение относится к применению пост-металлоценовых комплексов 3 группы на основе пространственно затрудненных бис(нафтокси)пиридиновых и бис(нафтокси)тиофеновых лигандов в полимеризации с разрывом кольца полярных циклических мономеров, таких как, например, лактоны, лактиды и циклические карбонаты.

Разработали несколько способов для получения сложных полиэфиров и поликарбонатов. Лучший способ заключается в полимеризации с разрывом кольца (ROP) циклического мономера, выбранного или из 4-6-членного лактона, лактида или циклического карбонатного мономера. Данные реакции ROP обычно проводят в присутствии металлоорганического катализатора, который позволяет доступ к полимерам с высокой активностью, заданной молярной массой, распределением молярной массы и особенно к полимерам с заданной стереохимией.

Существует многочисленная литература, в которой описан синтез сложных полиэфиров и поликарбонатов при помощи ROP 4-6-членного лактона, лактида или карбонатного мономера в присутствии металлоорганического катализатора, как рассматривалось, например, в Dechy-Cabaret et al. (O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Yaca, D. Bourissou Chem. Rev. 2004, 104, 6147-6176), в O'Keefe et al. (B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001, 2215-2224) и в Wu et al. (J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 602-626).

Наиболее применимые металлоорганические катализаторы в настоящее время основаны на металлах, таких как магний, кальций, железо, цинк или 3 группа элементов (включая группу лантаноидов), как описано, например, в M. Okada (M. Okada, Prog. Poly. Sci. 2002, 27, 87-133), в H. Yasuda (H. Yasuda, J. Organomet. Chem. 2002, 647, 128-138), в Kerton et al. (F. M. Kerton, A. C. Whitwood, C. E. Williams, Dalton Trans. 2004, 2237-2244), в Hou and Wakatsuki (Z. Hou, Y. Wakatsuki, Coord. Chem. Rev. 2002, 231, 1-22) и в Agarwal et al. (S. Agarwal, C Mast, K. Dehnicke, A. Greiner, Macromol. Rapid Commun. 2000, 21, 195-212).

#### Список фигур

На фиг. 1 представлена молекулярная структура продукта {ONO}B(OH).

На фиг. 2 представлена молекулярная структура металлического комплекса лантана мезо-{ONO}La[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](THF) (тетрагидрофуран).

На фиг. 3 представлен спектр <sup>1</sup>H ЯМР (ядерно-магнитный резонанс) мезо-{ONO}La[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](THF).

На фиг. 4 представлена молекулярная структура металлического комплекса лантана мезо-{OSO}La[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](THF).

На фиг. 5 представлен спектр <sup>1</sup>H ЯМР мезо-{OSO}La[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](THF).

На фиг. 6 представлен спектр <sup>1</sup>H ЯМР гетеротактически-обогащенного PLA (полилактид) (mm + mr + rr = 88%), полученный с предшественником мезо-{ONO}La[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](THF).

На фиг. 7 представлен спектр <sup>13</sup>C ЯМР синдиотактически-обогащенного PHB (полиоксибутират) (mm + mr + rr = 86%), полученный с предшественником мезо-{ONO}La[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](THF).

Существует потребность в развитии новых каталитических систем для полимеризации с разрывом кольца полярных мономеров, таких как лактоны, лактиды и циклические карбонаты.

Целью данного изобретения является обеспечение способа полимеризации таких циклических мономеров с пост-металлоценовой каталитической системой на основе иттрия, лантана или металла группы лантаноидов.

Другой целью данного изобретения является применение пост-металлоценовой каталитической системы в комбинации со средством переноса.

Другой целью данного изобретения является применение пост-металлоценового каталитического компонента без средства активации.

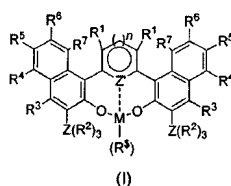
Дополнительной целью данного изобретения является регуляция характеристик и свойств полученных сложных полиэфиров, полилактидов и поликарбонатов.

В частности, другой целью является получение функционализированных полимеров, селективно блокированных на конце группой, полученной из средства переноса.

Другой целью данного изобретения является применение способа к постоянной полимеризации с разрывом кольца лактидов и новых циклических карбонатов, полученных из глицерина.

Любая из этих целей, по меньшей мере, частично выполнена данным изобретением.

Соответственно, данное изобретение раскрывает способ получения гомо- или сополимеров карбонатов полимеризацией с разрывом кольца полярных циклических мономеров с металлическим комплексом формулы I



где R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup> каждый независимо выбран из водорода, гидрокарбила или инертной

функциональной группы, выбранной из гало, такого как хлор, бром, фтор и йод, или эфира формулы -OR\*, где R\* представляет собой гидрокарбил, где две или более указанных групп могут быть связаны друг с другом для формирования одного или более колец,

где Z' представляет собой S или N и n представляет собой 1,

где Z представляет собой атом, выбранный из 14 группы Периодической Таблицы,

где R<sup>2</sup> представляет собой замещенную или незамещенную арильную группу, имеющую не более 8 атомов углерода, и/или алкильную группу с ограничением, что Z(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub> представляет собой массивную группу, являющуюся трет-бутиловой группой.

Z(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub> также может быть замещенной арильной группой,

где M представляет собой металл 3 группы Периодической Таблицы или член группы лантаноидов,

где R<sup>5</sup> представляет собой алкил, имеющий не более 6 атомов углерода, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или OR\*, где R\* представляет собой алкил, имеющий не более 6 атомов углерода, арил, имеющий не более 8 атомов углерода, или лактат O-CH(CH<sub>3</sub>)(COOR') или NR\*\*<sub>2</sub>, где R\*\* представляет собой SiMe<sub>3</sub> или SiHMe<sub>2</sub>.

Под инертной функциональной группой подразумевают группу, отличную от гидрокарбила или замещенного гидрокарбила, которая является инертной при условиях комплексообразования, действию которого подвергается соединение, содержащее указанную группу. Они могут быть выбраны, например, из гало, сложного эфира, эфира, амина, имино, нитро, циано, карбоксила, фосфата, фосфонита, фосфина, фосфинита, тиоэфира и амида. Предпочтительно они выбраны из гало, такого как хлор, бром, фтор и йод или эфира формулы -OR\*, где R\* представляет собой незамещенный или замещенный гидрокарбил. После металлизации лиганда инертная функциональная группа не должна координироваться к металлу более сильно, чем группы, организованные для координации к металлу и, тем самым, перемещать желаемую координационную группу.

Предпочтительно R<sup>5</sup> представляет собой N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или OiPr.

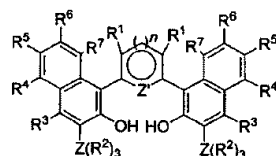
Предпочтительно R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup> каждый независимо выбран из водорода или алкильных групп, имеющих не более 6 атомов углерода, более предпочтительно они все представляют собой водород.

Предпочтительно Z представляет собой C или Si, более предпочтительно это Si.

Предпочтительно R<sup>2</sup> представляет собой замещенную или незамещенную фенильную группу, или высокоароматическую группу, представляющую собой нафтил или алкил, имеющий не более 6 атомов углерода. Более предпочтительно это незамещенная фенильная группа или трет-бутиловая группа.

Под инертной функциональной группой подразумевают группу, отличную от гидрокарбила или замещенного гидрокарбила, которая является инертной при условиях комплексообразования, действию которого подвергается соединение, содержащее указанную группу. Они могут быть выбраны, например, из гало, сложного эфира, эфира, амина, имино, нитро, циано, карбоксила, фосфата, фосфонита, фосфина, фосфинита, тиоэфира и амида. Предпочтительно они выбраны из гало, такого как хлор, бром, фтор и йод или эфира формулы -OR\*, где R\* представляет собой незамещенный или замещенный гидрокарбил. После металлизации лиганда инертная функциональная группа не должна координироваться к металлу более сильно, чем группы, организованные для координации к металлу и, тем самым, перемещать желаемую координационную группу.

Металлический комплекс формулы I получается в результате реакции комплексообразования соли металла MR<sub>n</sub><sup>S</sup> с предшественником лиганда II в растворителе



(II)

Металл 3 группы и комплексы лантаноида применяют в полимеризации с разрывом кольца.

Спирт можно необязательно добавить в среду полимеризации в качестве средства переноса. Спирт может быть представлен формулой R'OH, где R' представляет собой гидрокарбил, линейный или разветвленный, имеющий от 1 до 20 атомов углерода. Предпочтительно R' является вторичным алкильным остатком или бензильной группой, более предпочтительно он является изопропилем (iPr) или бензилом (Bn).

В данной схеме полимеризации спирт действует как средство обратимого переноса. Наблюдали, что соотношение спирт/металл возрастает, а молекулярный вес полимерных цепей снижается в такой же степени.

При постоянном соотношении спирт/металл молекулярный вес сложного эфира, полилактида или поликарбоната также зависит от природы спирта.

Необязательно спирт может содержать функциональную группу, которая будет селективно блокирована на конце каждого сложного полиэфира, полилактида или поликарбонатной цепи. Эту функцио-

нальную группу можно применять для различных целей. В качестве неограничивающих примеров можно упомянуть:

- виниловые концевые группы, которые могут способствовать дополнительной сополимеризации с другими мономерами;
- нитроксидные или алкоксиаминовые концевые группы, которые могут способствовать заданной полимеризации радикала и/или полимеризации с разрывом кольца,
- фторированные хвосты.

Полимеризацию можно выполнять в массе (жидкости или расплаве) или в растворе. Для этой цели можно применять обычные ароматические или алифатические углеводороды.

Полимеризацию проводят при температуре в диапазоне от 20 до 180°C, предпочтительно от 50 до 150°C. Давление находится в диапазоне от 0,5 до 20 атм, предпочтительно равно 1 атм.

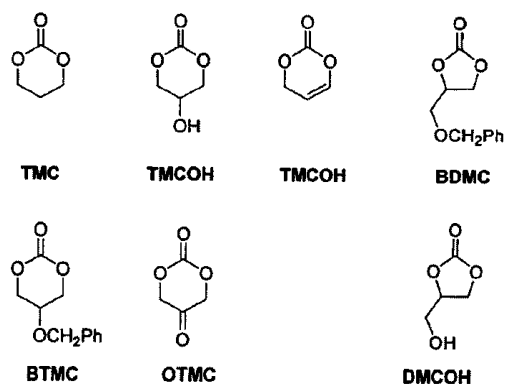
Полимеры, полученные таким образом, типично проявляют однородное распределение молекулярной массы, находящееся в диапазоне от 1,1 до 5,0, более типично от 1,5 до 2,5.

Среднечисловая молекулярная масса  $M_n$  может быть отрегулирована соотношением мономер к спирту и находится в диапазоне от 1000 до 1000000 г/моль, более типично от 10000 до 250000 г/моль.

Данный способ полимеризации применяют для 5-7-членных циклических карбонатов, 4-7-членных лактонов, 6-членных лактидов или их комбинаций.

Среди предпочтительных мономеров данного изобретения можно упомянуть: лактид (все стереоизомеры и их смеси), бета-бутиролактон, триметиленкарбонат (ТМС), 2-бензилокситриметиленкарбонат (ВТМС), 2-гидрокситриметиленкарбонат (ТМСОН), 4-(бензилоксиметил)-1,3-диоксолан-2-он (ВДМС), 4-(гидроксиметил)-1,3-диоксолан-2-он (ДМСОН).

В частности, можно упомянуть новые циклические карбонаты, такие как 2-окситриметиленкарбонат (ОТМС) и дегидротриметиленкарбонат (ДНТМС).



Сополимеры, полученные из любых комбинаций этих мономеров, также включены в данное изобретение.

### Примеры

Получение {ONO}B(OH).

А. Получение (3-метокси-2-нафтил)(трифенил)силана.

Раствор 15,3 мл *sec*-BuLi 1,3 М в гексане/циклогексане (19,91 ммоль) добавили по каплям к перемешанному раствору 3,0 г 2-метокси-нафталина (18,96 ммоль) в 70 мл тетрагидрофурана (THF) при температуре -30°C и в течение периода 15 мин. После перемешивания в течение ночи при комнатной температуре к полученному в результате окрашенному раствору добавили раствор 5,87 г Ph<sub>3</sub>SiCl (19,91 ммоль) и 3,46 мл гексаметилфосфорамид (HMPA) (19,88 ммоль) в 50 мл THF. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 20 ч, охладили и разбавили 500 мл воды. Органическую часть экстрагировали 3 раза 50 мл Et<sub>2</sub>O. Объединенные органические экстракты сушили над MgSO<sub>4</sub> и выпарили. Неочищенный осадок перекристаллизовали из гептана и сушили под вакуумом для получения 7,11 г (3-метокси-2-нафтил)(трифенил)силана (17,07 ммоль) с выходом 90%.

Спектр ЯМР был следующим: <sup>1</sup>H ЯМР (200 МГц, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ 7,80 (m, 2H), 7,67 (m, 7H), 7,55-7,23 (m, 12H), 3,69 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

Анализ рассчитан для C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>OSi: C, 83,61; H, 5,81.

Обнаружено: C, 82,15; H, 5,23.

В. Получение (4-бром-3-метокси-2-нафтил)(трифенил)силана.

150 мл трубку Schlenk загрузили 4,68 г (3-метокси-2-нафтил)(трифенил)силана (11,23 ммоль) и 2,20 г N-бромсукцинимид (NBS) (12,36 ммоль) под аргоном с последующим добавлением 10 мл диметилформамида (DMF). Полученную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре, затем разбавили 500 мл воды и экстрагировали 3 раза 50 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Объединенные органические экстракты промыли 200 мл воды, рассолом и высушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Продукт очистили пропусканием через низкую колонну (диоксид кремния), применяя смесь гептан:EtOAc в соотношении 15:1 в качестве элюента для

получения 5,28 г продукта грязно-белого твердого вещества (10,66 ммоль) с выходом 96%.

Спектр ЯМР был следующим:  $^1\text{H}$  ЯМР (200 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  8,29 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H), 7,80 (s, 1H), 7,66 (m, 8H), 7,52-7,27 (m, 10H), 3,18 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).

Анализ рассчитан для  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{BrOSi}$ : C, 70,30; H, 4,68.

Обнаружено: C, 68,99; H, 4,56.

С. Однореакторный синтез  $\{\text{ONO}\}\text{V}(\text{OH})$ .

Представлен однореакторный способ, включающий следующие этапы:

(i) К раствору 1,44 г (4-бром-3-метокси-2-нафтил)(трифенил)силана (2,91 ммоль) в 20 мл THF добавили 3,7 мл  $i\text{PrMgCl LiCl}$  0,82 M в THF (3,06 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 2 ч. Все летучие вещества затем удалили под вакуумом.

(ii) 0,41 г безводного  $\text{ZnCl}_2$  (3,01 ммоль) добавили в перчаточную камеру, 30 мл THF переместили под вакуумом и полученный раствор перемешивали 30 мин при комнатной температуре.

(iii) Раствор переместили в снабженный тефлоном Schlenk с последующим добавлением 0,053 г  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (57,9 мкмоль), 0,095 г S-Phos (231,4 мкмоль) и 0,34 г 2,6-дибромпиридина (1,45 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 30 ч при температуре 105°C, охладили, разбавили 200 мл воды и экстрагировали 3 раза 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Объединенные органические экстракты сушили над  $\text{MgSO}_4$  и выпарили. Неочищенный материал содержал приблизительно 80% продукта 2,6-бис[2-метокси-3-(трифенилсилил)-1-нафтил]пиридина, как оценивали при помощи  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

(iv) Неочищенный материал повторно растворили в 40 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  под аргоном и обработали 4,36 мл  $\text{VBr}_3$  1,0 M в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4,36 ммоль) при температуре -30°C. Полученный раствор перемешивали в течение ночи при комнатной температуре, охладили до 0°C и затем погасили 50 мл воды. Органический слой отделили, высушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удалили в вакууме и остаток очистили колоночной хроматографией (диоксид кремния, гептан: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1),  $R_f = 0,12$ ) для получения 0,57 г  $\{\text{ONO}\}\text{V}(\text{OH})$  в виде светло-желтого микрокристаллического материала (0,63 ммоль) с выходом 43%.

Результаты ЯМР были следующими:

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta$  (сигнал от OH не определили) 8,29 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 8,10 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2H), 8,02 (t,  $J = 7,9$  Hz, 1H), 7,78 (s, 2H), 7,60 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2H), 7,54 (t,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 7,48 (d,  $J = 7,2$  Hz, 12H), 7,32 (t,  $J = 7,9$  Hz, 2H), 7,27 (t,  $J = 7,2$  Hz, 6H), 7,14 (t,  $J = 7,2$  Hz, 12H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta$  139,3, 136,7, 136,5, 136,3, 134,6, 132,1, 129,7, 129,3, 129,1, 129,1, 128,3, 127,6, 126,7, 123,6, 122,9, 122,4, 111,9.

MS-FAB (m/z): 905,3 ( $M^+$ ).

Анализ рассчитан для  $\text{C}_{61}\text{H}_{44}\text{BNOSi}_2$ : C, 80,87; H, 4,90.

Обнаружено: C, 80,17; H, 4,34. Молекулярную структуру лиганда можно увидеть на фиг. 1.

Синтез мезо- $\{\text{ONO}\}\text{La}[(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})$ .

Трубку Schlenk загрузили 0,10 г  $\{\text{ONO}\}\text{H}_2$  (0,11 ммоль) и 0,077 г  $\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  (0,11 ммоль), и 5 мл бензола переместили под вакуумом. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре, отфильтровали, выпарили и высушили под вакуумом для получения 0,13 г комплекса лантана в виде бледно-желтого микрокристаллического материала (0,11 ммоль) с выходом 91%.

Молекулярная структура комплекса лантана представлена на фиг. 2.

Спектр ЯМР был следующим:

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, бензол- $d_6$ , 25°C):  $\delta$  8,24 (s, 2H), 8,03-7,94 (m, 14H), 7,50 (d,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 7,39 (m, 2H), 7,31 (d,  $J = 7,7$  Hz, 2H), 7,29-7,19 (m, 18H), 7,17 (m, 2H), 6,98 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H), 4,29 (септированный,  $^3J = 2,8$  Hz, 2H, SiHMe), 3,07 (br m, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$ , THF), 1,07 (br m, 4H,  $p\text{-CH}_2$ , THF), -0,11 (d,  $^3J = 2,8$  Hz, 12H, SiHMe).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц, бензол- $d_6$ , 25°C):  $\delta$  162,1, 156,6, 144,3, 138,5, 137,0, 136,9, 132,6, 129,3, 129,2, 128,3, 128,0, 127,9, 127,8, 127,3, 123,8, 121,9, 118,3, 68,3, 24,9, -2,5.

$^1\text{H}$  ЯМР комплекса лантана представлен на фиг. 3.

Анализ рассчитан для  $\text{C}_{71}\text{H}_{69}\text{LaN}_2\text{O}_3\text{Si}_4$ : C, 68,24; H, 5,57.

Обнаружено: C, 67,23; H, 5,14.

Синтез мезо- $\{\text{OSO}\}\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})$ .

Трубку Schlenk загрузили 0,165 г  $\{\text{OSO}\}\text{H}_2$  (0,18 ммоль) и 0,127 г  $\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  (0,18 ммоль), и 10 мл бензола переместили под вакуумом. Реакционную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре, отфильтровали, выпарили и высушили под вакуумом для получения 0,224 г комплекса лантана в виде бледно-желтого микрокристаллического материала (0,18 ммоль) с выходом 96%.

Молекулярная структура комплекса лантана представлена на фиг. 4.

Спектр ЯМР был следующим:

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц, бензол- $d_6$ , 25°C):  $\delta$  8,08 (s, 2H), 7,94 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 7,89 (m, 12H), 7,52 (s, 2H, тиофен), 7,49 (m, 2H), 7,42 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 7,33 (m, 18H), 7,13 (m, 2H), 4,55 (сепарированный,  $^3J = 2,8$  Hz, 2H, SiHMe), 2,70 (br m, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$ , THF), 0,76 (br m, 4H,  $p\text{-CH}_2$ , THF), 0,19 (d,  $^3J = 2,8$  Hz, 12H, SiHMe).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц, бензол- $d_6$ , 25°C):  $\delta$  173,0, 151,8, 143,8, 136,6, 136,5, 136,1, 132,0, 129,1, 129,0, 128,1, 127,9, 126,9, 126,6, 122,7, 121,5, 111,6, 69,1, 24,5, 3,1.

$^1\text{H}$  ЯМР комплекса лантана представлен на фиг. 5.

Анализ рассчитан для  $\text{C}_{70}\text{H}_{68}\text{LaNO}_3\text{SSi}_4$ : С, 67,01; Н, 5,46. Обнаружено: С, 66,78; Н, 5,57.

#### ROP рацемического лактида

Предшественник Р1 представляет собой мезо- $\{\text{ONO}\}\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})$ .

Предшественник Р2 получили из  $\{\text{ONO}\}\text{H}_2$  и  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  in situ.

Предшественник Р3 представляет собой мезо- $\{\text{OSO}\}\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})$ .

Предшественник Р4 получили из  $\{\text{OSO}\}\text{H}_2$  и  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  in situ.

Полимеризацию выполняли следующим образом:

В перчаточную камеру сосуда Schlenk загрузили раствор металлоорганического инициатора (7,0 мг, 5,7 мкмоль) в THF (0,90 мл). К этому раствору быстро добавили гас-лактид (0,165 г, 0,57 ммоль, 100 экв. относительно Ln) в THF (0,25 мл). Реакционную смесь перемешивали при 20°C в течение 40 мин. Потом небольшую часть реакционной смеси удалили пипеткой для определения изменения при помощи  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, реакционную смесь погасили добавлением 1,0 мл кислого метанола (1,2М раствор HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) и полимер осадили избытком метанола (приблизительно 3 мл). Затем отстоявшийся раствор удалили пипеткой, и полимер сушили под вакуумом до постоянного веса.

$^1\text{H}$  ЯМР гетеротактически-обогащенного полилактида (табл. I, заполнение 1) представлен на фиг. 6.

Таблица I<sup>a</sup>

Цикл	Предш.	[M]/[Ln]	Время, мин.	Растворитель	Измен. (%)	$M_n$ , <sup>b</sup> расчет. ( $\times 10^3$ )	$M_n$ , <sup>c</sup> эксперим. ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n$ <sup>c</sup>	Гетеротактичность (%) <sup>d</sup>
1	P1	100	40	THF	87	12,5	12,7	1,43	88
2	P1	100	60	THF	96	13,8	13,1	1,52	-
3	P1	500	30	THF	25	18,0	23,1	1,39	-
4	P1	500	60	THF	42	30,3	38,2	1,55	-
5	P1	500	360	THF	74	53,3	49,8	1,90	-
<sup>e</sup> 6	P1	100	2	толуол	100	14,4	17,5	1,68	63
<sup>f</sup> 7	P1	500	30	толуол	85	12,3	10,4	1,36	-
<sup>f</sup> 8	P1	500	60	толуол	94	13,5	12,7	1,52	-
9	P1	500	30	толуол	41	29,5	34,2	1,51	-
10	P1	500	60	толуол	88	63,4	51,1	1,74	-
<sup>e</sup> 11	P2	100	700	THF	100	14,4	11,4	1,71	74
<sup>e</sup> 12	P2	100	700	толуол	100	14,4	9,7	1,66	атактический
<sup>e</sup> 13	P3	100	700	THF	100	14,4	11,6	1,51	75
<sup>e</sup> 14	P3	100	700	толуол	100	14,4	12,2	1,65	атактический
<sup>e</sup> 15	P4	100	700	THF	100	14,4	14,0	1,82	68
<sup>e</sup> 16	P4	100	700	толуол	100	14,4	11,2	1,47	атактический

<sup>a</sup>гас-LA] = 1,0 мол/л, T = 20°C.

<sup>b</sup>Рассчитанные значения  $M_n$  рассматривают относительно одной полимерной цепи на металлический центр.

<sup>c</sup> Экспериментальные значения  $M_n$  и  $M_w/M_n$  определяли при помощи GPC (гель-проникающая хроматография) в THF относительно PS стандартов; Значения  $M_n$  исправлены фактором Mark-Houwink 0,59.

<sup>d</sup> Процентные соотношения  $m_{rr} + m_{mm}$  тетрад, как определены гоморазъединением  $^1\text{H}$  ЯМР метиновой области,

<sup>e</sup> Время реакции не оптимизировано.

<sup>f</sup> Полимеризацию выполняли в присутствии 5 экв.  $i\text{PrOH}$  относительно La.

#### ROP гас- $\beta$ -бутиролактона.

Предшественник Р1 представляет собой мезо- $\{\text{ONO}\}\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})$ .

Предшественник Р2 получили из  $\{\text{ONO}\}\text{H}_2$  и  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  in situ.

Предшественник Р3 представляет собой мезо- $\{\text{OSO}\}\text{La}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2](\text{THF})$ .

Предшественник Р4 получили из  $\{\text{OSO}\}\text{H}_2$  и  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  in situ.

Полимеризацию выполняли следующим образом:

В перчаточную камеру сосуда Schlenk загрузили раствор металлоорганического инициатора (7,0 мг, 9,9 мкмоль) в THF (0,19 мл). К этому раствору быстро добавили гас- $\beta$ -бутиролактон (BBL) (49,3 мг, 0,57 ммоль, 100 экв. относительно Ln). Реакционную смесь перемешивали при 20°C в течение 100 мин. Потом

аликвоту реакционной смеси удалили пипеткой для определения изменения при помощи  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, реакционную смесь погасили добавлением 1,0 мл кислого метанола (1,2M раствор HCl в  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Полимер осадили избытком метанола (2 мл), затем отстоявшийся раствор удалили пипеткой и полимер сушили под вакуумом до постоянного веса.

$^{13}\text{C}$  ЯМР синдиотактически-обогащенного РНВ (табл. II, заполнение 2) представлен на фиг. 7.

Таблица II<sup>a</sup>

Цикл	Предш.	[BVL]/ [Ln]	Время, мин.	Растворитель	Измен. (%)	$M_n$ , рассчит. <sup>b</sup> ( $\times 10^3$ )	$M_n$ , экспер. <sup>c</sup> ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n^c$	$P_r^d$
1	P1	100	100	THF	80	6,9	7,7	1,25	0,53
2	P1	100	2	толуол	24	2,1	1,8	1,12	0,86
3	P1	100	15	толуол	62	5,3	4,8	1,38	-
4	P2	300	700	THF	30	7,7	12,7	1,41	0,53
5	P2	300	700	толуол	70	18,1	14,02	1,29	0,78
6	P3	300	360	THF	82	21,2	НО	НО	-
7	P3	300	1000	THF	100	25,8	16,2	1,35	0,46
8	P3	300	360	толуол	92	23,7	12,8	1,38	0,55
9	P4	300	1000	THF	20	5,2	9,8	1,35	0,52
10	P4	300	1000	толуол	30	7,7	7,6	1,22	0,67

<sup>a</sup>[гас-BVL] = 3,0 мол/л, T = 20°C.

<sup>b</sup> Рассчитанные значения  $M_n$  рассматривают относительно одной полимерной цепи на металлический центр.

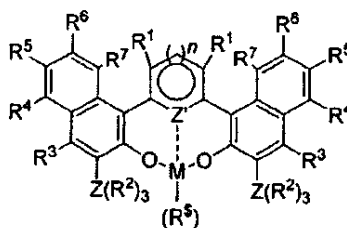
<sup>c</sup> Экспериментальные значения  $M_n$  и  $M_w/M_n$  определяли при помощи GPC в THF относительно PS стандартов. Значения  $M_n$  исправлены фактором Mark-Houwink 0,68.

<sup>d</sup>  $P_r$  является вероятностью рацемического сцепления нового входящего звена мономера в увеличивающуюся цепь сложного полиэфира и определялся  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопией.

<sup>e</sup> Время реакции не оптимизировано.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения гомо- или сополимеров полярных циклических мономеров, включая лактоны, лактиды, циклические карбонаты, полимеризацией с разрывом кольца с металлическим комплексом формулы I



где  $R^1, R^3, R^4, R^5, R^6$  и  $R^7$  каждый независимо выбран из водорода, гидрокарбила или инертной функциональной группы, выбранной из гало, такого как хлор, бром, фтор и йод, или эфира формулы  $-\text{OR}^*$ , где  $R^*$  представляет собой гидрокарбил, где две или более указанных групп могут быть связаны друг с другом для формирования одного или более колец,

где  $Z'$  представляет собой S или N и n представляет собой 1,

где Z представляет собой атом, выбранный из 14 группы Периодической Таблицы,

где  $R^2$  представляет собой замещенную или незамещенную арильную группу, имеющую не более 8 атомов углерода, и/или алкильную группу с ограничением, что  $Z(\text{R}^2)_3$  представляет собой массивную группу, являющуюся трет-бутиловой группой,

$Z(\text{R}^2)_3$  также может быть замещенной арильной группой,

где M представляет собой металл 3 группы Периодической Таблицы или член группы лантаноидов,

где  $R^5$  представляет собой алкил, имеющий не более 6 атомов углерода,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  или  $\text{OR}^*$ , где  $R^*$  представляет собой алкил, имеющий не более 6 атомов углерода, арил, имеющий не более 8 атомов углерода, или лактат  $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{COOR}')$  или  $\text{NR}^{**2}$ , где  $\text{R}^{**}$  представляет собой  $\text{SiMe}_3$  или  $\text{SiHMe}_2$ .

2. Способ по п.1, где  $R^1, R^3, R^4, R^5, R^6$  и  $R^7$  каждый независимо выбран из водорода или алкильных групп, имеющих не более 6 атомов углерода.

3. Способ по любому одному из предыдущих пунктов, где Z представляет собой C или Si.

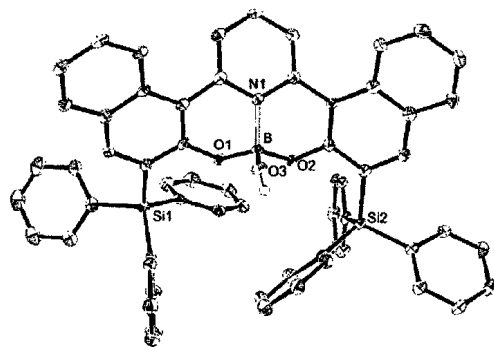
4. Способ по любому одному из предыдущих пунктов, где R<sup>2</sup> представляет собой замещенную или незамещенную фенильную группу или высокоароматическую группу, представляющую собой нафтил, или алкил, имеющий не более 6 атомов углерода.

5. Способ по любому одному из предыдущих пунктов, где R<sup>5</sup> представляет собой N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или O/Pr.

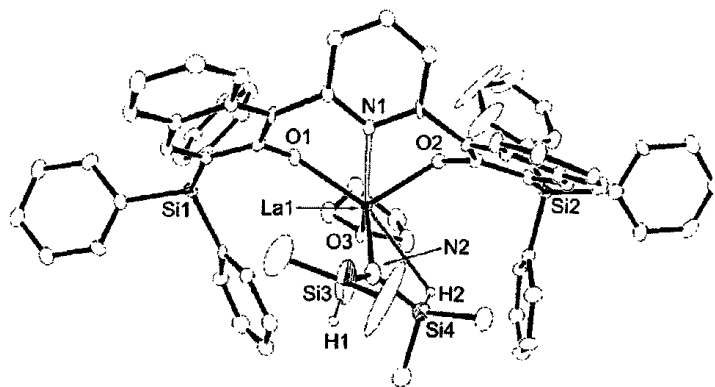
6. Способ по любому одному из предыдущих пунктов, где мономеры выбраны из лактидов, бета-бутиролактона, 5- или 6-членных циклических карбонатов, выбранных из триметиленкарбоната (ТМС), 2-бензилокситриметиленкарбоната (ВТМС), 2-гидрокситриметиленкарбоната (ТМСОН), 4-(бензилоксиметил)-1,3-диоксолан-2-она (ВДМС), 4-(гидроксиметил)-1,3-диоксолан-2-она (ДМСОН), 2-окситриметиленкарбоната (ОТМС), дегидротриметиленкарбоната (ДНТМС) или их комбинации.

7. Способ гомо- или сополимеризации циклических мономеров по п.6 полимеризацией с разрывом кольца, который включает этапы, на которых:

- вводят комплекс металла 3 группы или лантаноидный комплекс по любому из пп.1-5;
- вводят мономер и необязательно сомономер в реактор одновременно с или после каталитической системы;
- поддерживают под условиями полимеризации;
- извлекают гомо- или сополимер полярного циклического мономера из реактора.

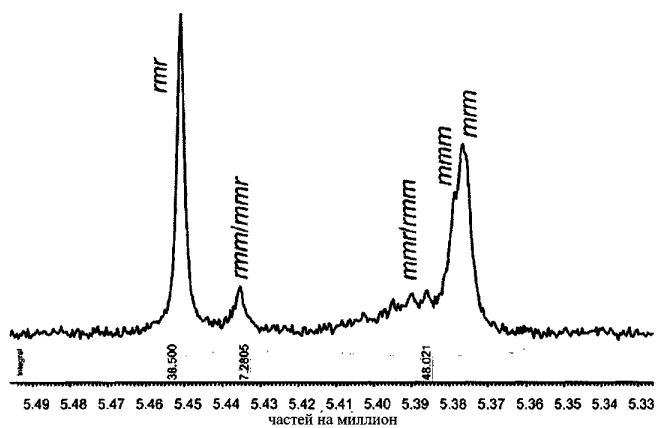


Фиг. 1

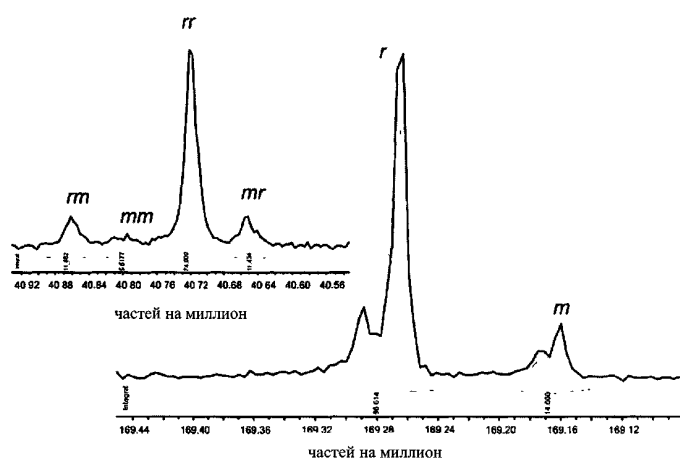


Фиг. 2





Фиг. 6



Фиг. 7

