

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0711436-2 A2**

(22) Data de Depósito: 02/05/2007
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)



(51) *Int.Cl.:*

C07F 19/00
C07F 7/10
C07F 17/00
C08F 10/00
C08F 12/00
C08F 36/00
C07F 5/00

(54) **Título:** COMPLEXO DE METALOCENO, COMPLEXO DE CÂTIONS DE SEMI-METALOCENO, COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO, E, MÉTODOS DE PRODUZIR UM POLÍMERO DE ADIÇÃO, E DE PRODUZIR UM COMPLEXO DE CÂTIONS DE SEMI-METALOCENO

(30) **Prioridade Unionista:** 09/05/2006 JP 2006-130550

(73) **Titular(es):** Bridgestone Corporation, JSR Corporation, Riken

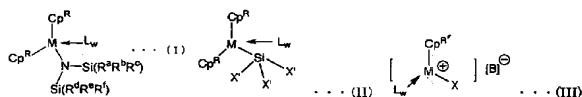
(72) **Inventor(es):** Olivier Tardif, Shorijo Kaita

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT JP2007059389 de 02/05/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/129670de
15/11/2007

(57) **Resumo:** COMPLEXO DE METALOCENO, COMPLEXO DE CÂTIONS DE SEMI-METALOCENO, COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO, E, MÉTODOS DE PRODUZIR UM POLÍMERO DE ADIÇÃO, E DE PRODUZIR UM COMPLEXO DE CÂTIONS DE SEMI-METALOCENO. São apresentados um complexo de metalloceno representado pelas fórmula gerais (I), (II) ou (III), e uma composição de catalisador de polimerização contendo um tal complexo de metalloceno. Nas fórmulas (I), (II) e (III), M representa um elemento lantanóide, escândio ou itrio; Cp^Rs independentemente representa uma indenila não substituída ou substituída; Cp^R representa uma ciclopentadienila não substituída ou substituída, indenila ou fluorenila; R^a a R^f independentemente representam um hidrogênio ou um grupo alquila tendo 1 a 3 átomos de carbono; X e X' respectivamente representam um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alcóxido, um grupo de





“COMPLEXO DE METALOCENO, COMPLEXO DE CÁTIOS DE SEMI-METALOCENO, COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO, E, MÉTODOS DE PRODUZIR UM POLÍMERO DE ADIÇÃO, E DE PRODUZIR UM COMPLEXO DE CÁTIOS DE SEMI-METALOCENO”

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção diz respeito a um complexo de metaloceno, a uma composição de catalisador de polimerização contendo o complexo de metaloceno, e a um método de produzir um polímero de adição com o uso da composição de catalisador de polimerização.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

O complexo de metaloceno é um composto usado como um dos componentes catalisadores para várias reações de polimerização, e um composto complexo tendo um ou dois ou mais grupos de ciclopentadienila ou derivados destes, cada um ligado ao metal central. Em particular, o complexo de metaloceno tendo um grupo de ciclopentadienila ou derivado deste, cada um ligado ao metal central, é referido como um meio complexo de metaloceno em alguns casos.

Como o complexo de metaloceno tendo gadolínio (Gd) como um metal central, são conhecidos: o borato de bis(pentametilciclopentadienil)-gadolínio, dimetilalumínio(μ -dimetil)bis(pentametilciclopentadienil) gadolínio, e outros. É conhecido também o fato de que aqueles complexos de metaloceno são usados como componentes das composições catalisadoras de polimerização (quanto a exemplos, referir-se ao Documento de Patente 1).

Além disso, como um complexo de metaloceno lantanóide tendo um ligando de bis(trimetilsilil)amida, são conhecidos: um tendo cério (Ce) como um metal central (referir-se ao Documento Não Patente 1); um de cada tendo ítrio (Y), lantânio (La) ou cério (Ce) como um metal central (referir-se ao Documento Não Patente 2); e um tendo neodímio (Nd), samário

(Sm) ou itérbio (Yb) (referir-se ao Documento Não Patente 3). Todos aqueles complexos de metalloceno lantanóide, cada um tendo o ligando bis(trimetilsilil)amida, têm um ligando de tetrametil ciclopentadieno.

5 Por outro lado, houve muitas proposições para o catalisador de polimerização para conjugar a polimerização de dieno. Por exemplo, é sabido que os polímeros de dieno conjugados de elevada cis-1,4-ligação são obtidos pelo uso de um sistema de catalisadores compósitos contendo um composto de neodímio e um composto de alumínio orgânico como componentes principais. Parte daqueles polímeros foram industrialmente usados como um
10 sistema de catalisadores poliméricos para o butadieno (por exemplo, referir-se aos Documentos Não Patentes 4 e 5).

Além disso, foi relatado que o polímero de dieno conjugado de elevada cis-1,4-ligação pode ser obtido pelo uso de um sistema de catalisadores contendo o dimetilalumínio(μ -dimetil)bis(ciclopentadienil)-
15 gadolínio e outros, acima (referir-se ao Documento de Patente 1).

Entretanto, tem sido demandado um método de produzir efetivamente um polímero de dieno conjugado tendo um elevado conteúdo de estruturas cis-1,4 em uma microestrutura, um elevado peso molecular, e uma distribuição pronunciada de peso molecular, e daí o desenvolvimento de um
20 catalisador de polimerização portanto tem sido exigido.

Documento de Patente 1: JP 2004-27179 A

Documento Não Patente 1: *Organometallics*, 1989, 8, 2637-2646

Documento Não Patente 2: *Journal of Organometallic
25 Chemistry*, 364 (1989) 79-86.

Documento Não Patente 3: *Inorg. Chem.* 1981, 20, 3267-3270

Documento Não Patente 4: *Macromoléculas*, 15, 230, 1982.

Documento Não Patente 5: *Makromol. Chem.*, 94, 119, 1981.

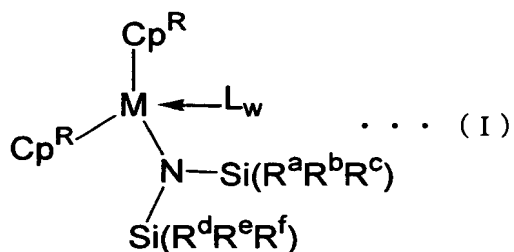
APRESENTAÇÃO DA INVENÇÃO

Um objeto da presente invenção é prover um novo complexo de metalloceno e uma nova reação de catalisador de polimerização para um dieno conjugado, uma monoolefina, e outros, usado o complexo de metalloceno.

5 O inventor da presente invenção estudou extensivamente, e realizou a invenção descrita abaixo.

Isto é, a presente invenção é como segue:

[1] Um complexo de metalloceno representado pela fórmula geral seguinte (I),



10 em que : M representa um elemento lantanóide, escândio ou ítrio;

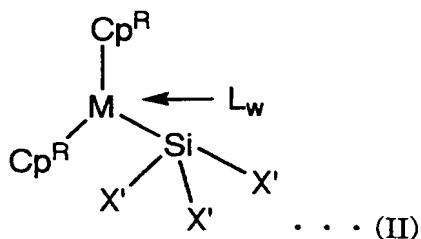
Cp^{R} independentemente representa um grupo de indenila não substituída ou substituída;

R^{a} a R^{f} independentemente representam hidrogênio ou um grupo de alquila tendo de 1 a 3 átomos de carbono;

L representa uma base neutra de Lewis; e

w representa um número inteiro de 0 a 3.

[2] Um Complexo de metalloceno representado pela seguinte fórmula geral (II)



onde: M representa um elemento lantanóide, escândio ou

ítrio;

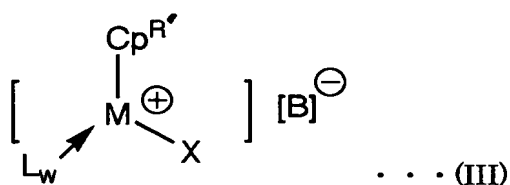
Cp^{R} independentemente representa um grupo de indenila não substituída ou substituída;

5 X' independentemente representa um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alcóxido, um grupo de tiolato, um grupo de amida, um grupo de silila ou um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

L representa uma base neutra de Lewis; e

w representa um número inteiro de 0 a 3.

10 [3] Um complexo de cátions de semi-metaloceno, representado pela seguinte fórmula geral (III),



em que: M representa um elemento lantanóide, escândio ou ítrio;

15 $\text{Cp}^{\text{R}'}$ independentemente representa um grupo de ciclopentadienila, indenila ou fluorenila não substituídas ou substituídas;

X representa um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alcóxido, um grupo de tiolato, um grupo de amida, um grupo de silila ou um grupo de hidrocarbonetos tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

L representa uma base neutra de Lewis;

20 w representa um número inteiro de 0 a 3; e

$[\text{B}]^{-}$ representa um ânion não coordenado.

[4] O complexo de cátions de semi-metaloceno de acordo com [3], em que $\text{Cp}^{\text{R}'}$ representa um grupo indenila não substituído ou substituído.

25 [5] A composição de catalisador de polimerização, que compreende pelo menos uma espécie do complexo selecionado do grupo consistindo dos complexos de metaloceno de acordo com [1] e [2] e o

complexo de cátions de semi-metaloceno de acordo com [3] e [4].

[6] A composição de catalisador de polimerização de acordo com a [5], em que é usada para polimerizar um dieno conjugado.

5 [7] A composição de catalisador de polimerização de acordo com [5] e [6], em que ainda compreende um aluminoxano.

[8] A composição de catalisador de polimerização de acordo com qualquer uma das [5] a [7], que ainda compreende um ou ambos dentre um composto de alumínio orgânico e um composto iônico.

10 [9] Um método de produzir um polímero de adição, compreendendo polimerizar monômeros polimerizáveis por adição na presença da composição de catalisador de polimerização como definida em qualquer uma das [5] a [8].

[10] O método de acordo com a [9], em que:

15 o monômero polimerizável por adição é um dieno conjugado;

e

o polímero de adição é um polímero de dieno conjugado.

[11] O método de acordo com a [9] em que:

o monômero polimerizável por adição é 1,3-butadieno; e

o polímero de adição é um polímero de butadieno.

20

[12] O método de acordo com a [9], em que:

o monômero polimerizável por adição é uma olefina desconjugada; e

o polímero de adição é um polímero de olefina desconjugada.

[13] O método de acordo com a [9], em que:

25

o monômero polimerizável por adição é pelo menos uma monoolefina selecionada de olefinas desconjugadas C_2 a C_{10} e um estireno; e

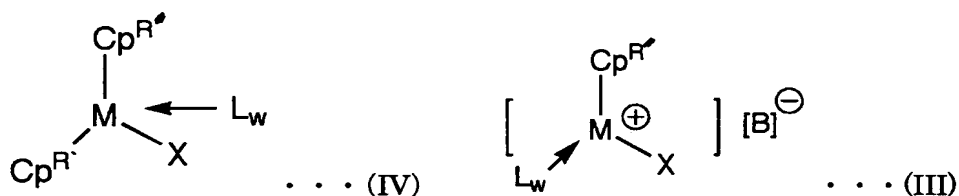
o polímero de adição é um polímero ou copolímero de monoolefina, cada um obtido submetendo-se pelo menos um selecionado de olefinas desconjugadas C_2 a C_{10} e um estireno a uma reação.

[14] O método de acordo com a [13] em que:

o monômero polimerizável por adição ainda compreende um dieno conjugado; e

o polímero de adição é um copolímero do dieno conjugado e a monoolefina.

[15] O método de produzir um complexo de cátions de semi-metaloceno representado pela seguinte fórmula geral (III), o método caracterizado pelo fato de que compreende submeter um composto representado pela seguinte fórmula geral (IV) a uma reação com um composto iônico representado pela fórmula geral $[A]^+[B]^-$



em que: em que: M representa um elemento lantanóide, escândio ou ítrio;

$\text{Cp}^{\text{R}'}$ independentemente representa um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila não substituído ou substituído;

X representa um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alcóxido, um grupo de tiolato, um grupo de amida, um grupo de silila, ou um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

L representa uma base de Lewis neutra;

w representa um número inteiro de 0 a 3;

$[A]^+$ representa um cátion; e

$[B]^-$ representa um ânion não coordenado.

[16] O método de acordo com [15], em que $\text{Cp}^{\text{R}'}$ independentemente representa um grupo indenila não substituído ou substituído.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é um diagrama do espectro ^1H -RMN do $[(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)\text{-ScN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

A Figura 2 é um diagrama do espectro ^1H -RMN de um poliestireno sindiotático obtido no Exemplo 8.

5 A Figura 3 é um diagrama do espectro ^{13}H -RMN do poliestireno sindiotático obtido no Exemplo 8.

A Figura 4 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{-NdN}(\text{SiMe}_3)_2$.

10 A Figura 5 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $[(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

A Figura 6 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$.

A Figura 7 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{HoN}(\text{SiMe}_3)_2$.

15 A Figura 8 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2$.

A Figura 9 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$.

20 A Figura 10 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$.

A Figura 11 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$.

25 A Figura 12 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $[(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

A Figura 13 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{GdSi}(\text{SiMe}_3)_3$.

A Figura 14 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X do

$[(C_5Me_5)CH_2(C_5Me_4)GdN(SiMe_3)_2(THF)_2] [B(C_6F_5)_4]$.

A Figura 15 é um diagrama do espectro de 1H -RMN de um copolímero de estireno-butadieno obtido no Exemplo 10.

A Figura 16 é um diagrama do espectro infravermelho de um copolímero de estireno-butadieno obtido no Exemplo 11.

A Figura 17 é um diagrama de ORTEP mostrando um resultado da cristalografia de raios-X de $Gd(N(SiHMe_2)_2)_3(THF)_2$.

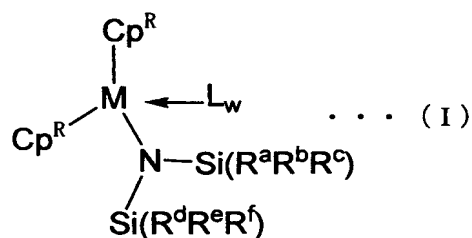
MELHOR MODO DE SE REALIZAR A INVENÇÃO

COMPLEXO DE METALOCENO DA PRESENTE

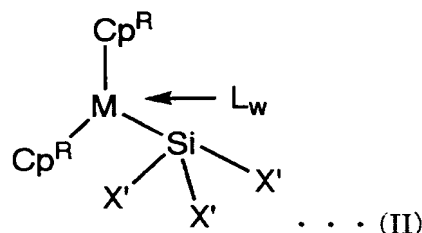
10 INVENÇÃO

Um complexo de metalloceno da presente invenção é representado pela seguinte fórmula geral (I) ou (II).

O complexo de metalloceno representado pela fórmula geral (I) inclui um elemento lantanóide, o escândio ou o ítrio como um metal central representado por M, dois grupos indenila ou indenila substituída representados por Cp^R , e um ligando de bis(trialquilsilil)amida representado por $[-N(SiR_3)_2]$.

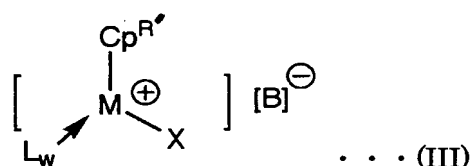


O complexo de metalloceno representado pela fórmula geral (II) inclui um elemento lantanóide, escândio ou ítrio como um metal central representado por M, dois grupos de indenila ou indenila substituída representados por Cp^R , e um ligando de silila representado por $[-SiX'_3]$.



COMPLEXO DE CÁTIOS DE SEMI-METALOCENO

O complexo de cátions de semi-metaloceno da presente invenção é representado pela seguinte fórmula (III) e inclui um elemento lantanóide, escândio ou ítrio como um metal central representado por M, $\text{Cp}^{\text{R}'}$ representando um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila substituído ou não substituído, X selecionado de um dentre átomo de hidrogênio, átomo de halogênio, grupo de alcóxido, grupo de tiolato, grupo de amida, grupo de silila, grupo hidrocarboneto tendo 1 a 20 átomos de carbono, e um ânion não coordenado representado por $[\text{B}]^-$.



Cp^{R} nas fórmulas gerais (I) e (II) representa, cada um, um grupo indenila não substituída ou substituída. O Cp^{R} , tendo um anel indenila como uma estrutura de base, pode ser representado por $\text{C}_9\text{H}_{7-x}\text{R}_x$ ou $\text{C}_9\text{H}_{11-x}\text{R}_x$. Aqui, x representa um número inteiro de 0 a 7 ou de 0 a 11, respectivamente.

R, independentemente, representa de preferência um grupo de hidrocarbila ou um grupo de metalóide.

O grupo de hidrocarbila tem preferivelmente 1 a 20 átomos de carbono, mais preferível 1 a 10 átomos de carbono, e ainda mais preferível 1 a 8 átomos de carbono. Além disso, exemplos específicos preferíveis do grupo hidrocarbila incluem um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de

fenila e um grupo de benzila.

Exemplos de metalóide no grupo de metalóides incluem germila (Ge), estanila (Sn) e silila (Si). Além disso, o grupo de metalóide preferivelmente tem um grupo de hidrocarbila, e o grupo de hidrocarbila que o grupo de metalóides tem inclui os mesmos exemplos do grupo de hidrocarbila descrito acima. Exemplos específicos do grupo de metalóides incluem um grupo de trimetilsilila.

Exemplos dos grupo de indenila substituída especificamente incluem um grupo de 2-fenil indenila, 2-metil indenila e 1-metil-2-fenil indenila.

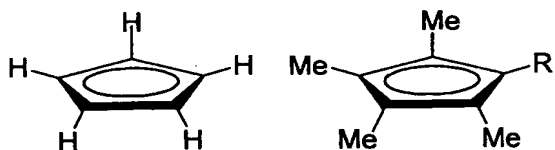
Os dois Cp^R nas fórmulas gerais (I) e (II) são os mesmos ou diferentes um do outro.

O $Cp^{R'}$ na fórmula geral (III) representa um grupo de ciclopentadienila, indenila ou fluorenila substituídas ou não substituídas. $Cp^{R'}$ preferivelmente representa um grupo de indenila substituída ou não substituída.

$Cp^{R'}$ tendo um anel ciclopentadienila como uma estrutura de base é representado por $C_5H_{5-x}R_x$. Aqui, x representa um número inteiro de 0 a 5. R, independentemente, representa de preferência um grupo de hidrocarbila ou um grupo de metalóides. O grupo de hidrocarbila tem preferivelmente de 1 a 20 átomos de carbono, mais preferível de 1 a 10 átomos de carbono, e ainda mais preferível de 1 a 8 átomos de carbono. Além disso, exemplos específicos preferíveis do grupo de hidrocarbila incluem um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de propila, um grupo de fenila e um grupo de benzila. Exemplos de metalóide no grupo de metalóides incluem germila (Ge), estanila (Sn) e silila (Si). Além disso, o grupo de metalóides tem preferivelmente um grupo de hidrocarbila, e o grupo de hidrocarbila que o grupo de metalóides tem inclui os mesmos exemplos daqueles do grupo de hidrocarbila descritos acima. Exemplos específicos do grupo de metalóides

incluem um grupo de trimetilsilila.

Como $\text{Cp}^{\text{R}'}$ tendo um anel de ciclopentadienila como uma estrutura de base, os seguintes são especificamente exemplificados:



em que R representa um átomo de hidrogênio, um grupo de metila, ou um grupo de etila.

$\text{Cp}^{\text{R}'}$ tendo um anel indenila como uma estrutura de base é definido da mesma forma como o Cp^{R} na fórmula geral (I), e seus exemplos preferidos são também os mesmos como aqueles do Cp^{R} na fórmula geral (I).

$\text{Cp}^{\text{R}'}$ tendo um anel indenila como uma estrutura de base pode ser representado por $\text{C}_{13}\text{H}_{9-x}\text{R}_x$ ou $\text{C}_{13}\text{H}_{17-x}\text{R}_x$. Aqui, x representa um número inteiro de 0 a 9 ou de 0 a 17, respectivamente. R, independentemente, representa um grupo de hidrocarbila ou um grupo de metalóides. O grupo de hidrocarbila tem preferivelmente de 1 a 20 átomos de carbono, mais preferível de 1 a 10 átomos de carbono, e ainda mais preferível de 1 a 8 átomos de carbono. Além disso, exemplos específicos do grupo de hidrocarbila incluem um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de fenila e um grupo de benzila. Exemplos de metalóide no grupo de metalóides incluem germila (Ge), estanila (Sn) e silila (Si). Além disso, o grupo metalóide preferivelmente tem um grupo de hidrocarbila, e o grupo hidrocarbila que o grupo de metalóides tem inclui os mesmos exemplos do grupo hidrocarbila descrito acima. Exemplos específicos do grupo de metalóides incluem um grupo de trimetilsilila.

O metal central representado por M nas fórmulas gerais (I), (II) e (III) representa um elemento lantanóide, escândio ou ítrio. Os elementos lantanóides incluem 15 elementos com os números atômicos 57 a 71, e podem

ser qualquer um deles. Exemplos preferidos do metal central representado por M incluem samário (Sm), neodímio (Nd), praseodímio (Pr), gadolínio (Gd), térbio (Tb), cério (Ce), hólmio (Ho), escândio (Sc) e ítrio (Y).

O complexo de metalloceno da presente invenção representado pela fórmula geral (I) inclui um ligando de bistrilquilsilil amida representado por $[-N(SiR_3)_2]$. Os grupos alquila representados por R [R^a a R^f na fórmula geral (I)] incorporados na bistrilquilsilil amida independentemente representam hidrogênio ou um grupo de alquila tendo de 1 a 3 átomos de carbono, e é preferível que pelo menos um dentre R^a , R^b e R^c representem um grupo de alquila tendo de 1 a 3 átomos de carbono e pelo menos um dentre R^d , R^e e R^f representem um grupo de alquila tendo de 1 a 3 átomos de carbono. É mais preferível que dois ou mais dentre R^a , R^b e R^c representem grupos de alquila, cada um tendo 1 a 3 átomos de carbono, e dois ou mais dentre R^d , R^e e R^f representem grupos de alquila, cada um tendo 1 a 3 átomos de carbono. Aqui, como o grupo de alquila tendo 1 a 3 átomos de carbono, metila é preferida.

O complexo de metalloceno da presente invenção representado pela fórmula geral (II) inclui um ligando de silila representado por $[-SiX'_3]$. X' no ligando de silila representado por $[-SiX'_3]$ é um grupo definido como X na fórmula geral (III) descrita abaixo, e exemplos preferidos são também os mesmos daqueles de X na fórmula geral (III).

Na fórmula geral (III), X representa um grupo selecionado de um átomo de hidrogênio, átomos de halogênio, grupos de alcóxido, grupos de tiolato, grupos de amida, e átomos de hidrocarboneto, cada um tendo de 1 a 20 átomos de carbono.

Na fórmula geral (III), o grupo de alcóxido representado por X pode ser qualquer um dos grupos de alcóxido alifático tais como um grupo de metóxi, um grupo de etóxi, um grupo de propóxi, um grupo de n-butóxi, um grupo de isobutóxi, um grupo de sec-butóxi, e um grupo de terc-butóxi, e

grupos de óxido de arila tais como um grupo de fenóxi, um grupo de 2,6-di-
 terc-butilfenóxi, um grupo de 2,6-diisopropilfenóxi, um grupo de 2,6-
 dineopentilfenóxi, um grupo de 2-terc-butil-6-isopropilfenóxi, um grupo de 2-
 terc-butil-6-neopentilfenóxi e um grupo de 2-isopropil-6-neopentilfenóxi. O
 5 grupo de 2,6-di-terc-butilfenóxi é preferido.

Na fórmula geral (III), o grupo tiolato representado por X pode
 ser qualquer dos grupos de tiolato alifático, tais como os grupos de tiolato
 alifáticos tais como um grupo de tiometóxi, um grupo de tioetóxi, um grupo
 de tiopropóxi, um grupo de tio-n-butóxi, um grupo de tioisobutóxi, um grupo
 10 de tio-sec-butóxi, e um grupo de tio-terc-butóxi, e grupos de tiolato de arila
 tais como um grupo de tiofenóxi, um grupo de 2,6-di-terc-butiltiofenóxi, um
 grupo de 2,6-diisopropiltiofenóxi, um grupo de 2,6-dineopentiltiofenóxi, um
 grupo de 2-terc-butil-6-isopropiltiofenóxi, um grupo de 2-terc-butil-6-
 tioneopentilfenóxi, um grupo de 2-isopropil-6-tioneopentilfenóxi e um grupo
 15 de 2,4,6-triisopropiltiofenóxi. O grupo de 2,4,6-triisopropiltiofenóxi é
 preferido.

Na fórmula geral (III), o grupo de amidas representado por X
 pode ser qualquer um dos grupos de amida alifática, tais como um grupo de
 dimetilamida, um grupo de dietilamida, e um grupo de diisopropilamida,
 20 grupos de arilamida tais como um grupo de fenilamida, um grupo de 2,6-di-
 terc-butilfenilamida, um grupo de 2,6-diisopropilfenilamida, um grupo de 2,6-
 dineopentilfenilamida, um grupo de 2-terc-butil-6-isopropilfenilamida, um
 grupo de 2-terc-butil-6-neopentilfenilamida, um grupo de 2-isopropil-6-
 neopentilfenilamida e um grupo de 2,4,6-terc-butilfenilamida, e grupos de
 25 bistrilquilsililamida, tal como um grupo de bistrimetilsililamida. O grupo de
 bistrimetilsililamida é preferido.

Na fórmula geral (III), o grupo de silila representado por X
 pode ser qualquer um de um grupo de trimetilsilila, um grupo de
 tris(trimetilsilil)silila, um grupo de bis(trimetilsilil)metilsilila, um grupo de

trimetilsilil(dimetil)silila e um grupo de triisopropilsilil(bistrimetilsilil)silila. O grupo de tris(trimetilsilil)silila é preferido.

Na fórmula geral (III), o átomo de halogênio representado por X pode ser qualquer um dentre um átomo de flúor, um átomo de cloro, um átomo de bromo e um átomo de iodo. O átomo de cloro e o átomo de iodo são preferidos. Exemplos específicos do grupo de hidrocarbonetos tendo de 1 a 20 átomos de carbono incluem: grupos de hidrocarbonetos alifáticos lineares ou ramificados, tais como um grupo de metila, um grupo de etila, um grupo de n-propila, um grupo de isopropila, um grupo de n-butila, um grupo de isobutila, um grupo de sec-butila, um grupo de terc-butila, um grupo de neopentila, um grupo de hexila, e um grupo de octila; grupos de hidrocarbonetos aromáticos tais como um grupo de fenila, um grupo de tolila e um grupo de naftila; grupos de araquila tais como um grupo de benzila; grupos de hidrocarbonetos tais como um grupo de trimetilsililmetila e um grupo de bistrimetilsililmetila cada um contendo um átomo de silício. Dentre esses, o grupo de metila, o grupo de etila, o grupo de isobutila, o grupo de trimetilsililmetila, e outros, são preferidos. O grupo de bistrimetilsililamida ou o grupo de hidrocarbonetos tendo de 1 a 20 átomos de carbono são preferidos como X.

Na fórmula geral (III), os exemplos do ânion não coordenado representado por [B]' incluem os ânions tetravalentes de boro. Exemplos do ânion tetravalente de boro incluem o borato de tetrafenila, o tetraquis(monofluorofenil)borato, o tetraquis(difluorofenil)borato, o tetraquis(trifluorofenil)borato, o tetraquis(difluorofenil)borato, o tetraquis(trifluorofenil)borato, o tetraquis(tetrafluorofenil)borato, o tetraquis(pentafluorofenil)borato, o tetraquis(tetrafluorometilfenil)borato, o tetra(tolil)borato, o tetra(xilil)borato, o (trifenil, pentafluorofenil)borato, o [tris(pentafluorofenil)fenil]borato, e o tridécadreto-7,8-dicarbaundecarborato. O tetraquis(pentafluorofenil)borato é preferivelmente exemplificado.

Os complexos de metalloceno e o complexo de cátions de

semi-metaloceno da presente invenção podem incluir de 0 a 3 (preferivelmente 0 ou 1) bases neutras de Lewis representadas por L's. Exemplos da base neutra de Lewis incluem o tetraidrofurano, o éter dietílico, a anilina dimetílica, a fosfina trimetílica, o cloreto de lítio, as olefinas neutras e as diolefinas neutras. Quando uma pluralidade de bases neutras de Lewis, representadas por L, são incorporadas, as respectivas L podem ser as mesmas ou diferentes uma das outras.

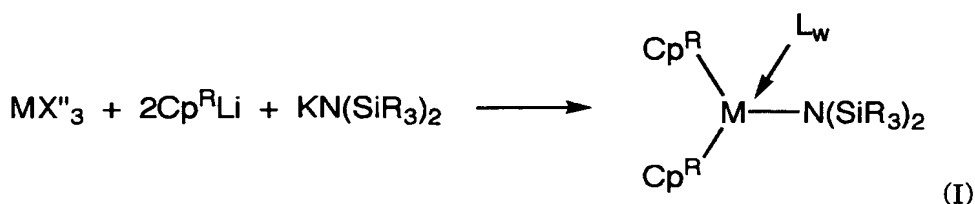
Os complexos de metalloceno e o complexo de cátions de semi-metaloceno da presente invenção podem estar, cada um, presentes como um monômero conforme representado pelas fórmulas gerais (I) a (III), ou como um dímero ou um multidímero tendo dois ou mais monômeros.

O complexo de metalloceno representado pela fórmula geral (I) da presente invenção é produzido pelo seguinte procedimento, por exemplo.

O complexo representado pela fórmula geral (I) pode ser obtido submetendo-se um tri-haleto de lantanóide, um tri-haleto de escândio, ou um tri-haleto de ítrio, para reagir em um solvente com um sal de indenila (por exemplo, um sal de potássio ou um sal de lítio) e um sal de bis(trialquil-silil)-amida (por exemplo, um sal de potássio ou um sal de lítio).

O complexo pode ser produzido em uma condição branda porque a temperatura de reação tem apenas de ser estabelecida ao redor da temperatura ambiente. Além disso, o tempo de reação é arbitrário, mas de cerca de várias horas a várias dezenas de horas. Um solvente de reação não é particularmente limitado, e um solvente que dissolva um material bruto e um produto é preferido. Por exemplo, o tolueno pode ser usado.

Daqui por diante, um exemplo de reação para se obter o complexo representado pela fórmula geral (I) é descrito.



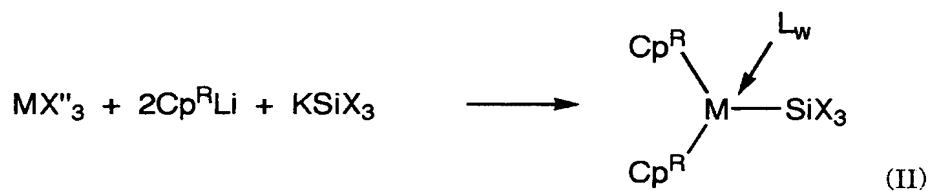
em que X'' representa um haleto.

O complexo de metalloceno representado pela fórmula geral (II) da presente invenção é produzido pelo seguinte procedimento, por exemplo.

5 O complexo representado pela fórmula geral (II) pode ser obtido submetendo-se um tri-haleto de lantanóide, um tri-haleto de escândio, ou um tri-haleto de ítrio, para reagir em um solvente com um sal de indenila (por exemplo, um sal de potássio ou um sal de lítio) e um sal de bis(trialquilsilil)-amida (por exemplo, um sal de potássio ou um sal de lítio).

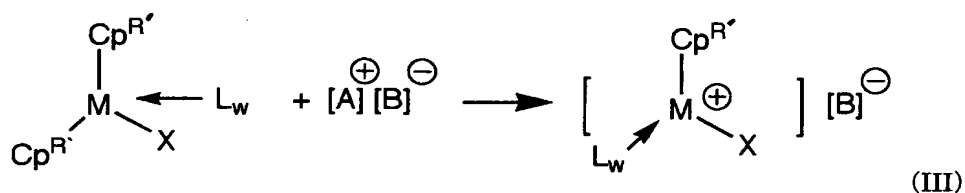
10 O complexo pode ser produzido em uma condição branda porque a temperatura de reação tem apenas de ser estabelecida ao redor da temperatura ambiente. Além disso, o tempo de reação é arbitrário, mas de cerca de várias horas a várias dezenas de horas. Um solvente de reação não é particularmente limitado, e um solvente que dissolva um material bruto e um produto é preferido. Por exemplo, o tolueno pode ser usado.

15 Daqui por diante, um exemplo de reação para se obter o complexo representado pela fórmula geral (II) é descrito.



em que X'' representa um haleto.

20 O complexo representado pela fórmula geral (III) é obtido pela seguinte reação, por exemplo:



em que: M representa um elemento lantanóide, escândio ou ítrio;

$\text{Cp}^{\text{R}'}$ independentemente representa uma ciclopentadienila, indenila ou fluorenila não substituídas ou substituídas;

X representa um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alcóxido, um grupo de tiolato, um grupo de amida, um grupo de silila ou um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

L representa uma base neutra de Lewis;

w representa um número inteiro de 0 a 3;

$[\text{A}]^+$ representa um cátion; e

$[\text{B}]^-$ representa um ânion não coordenado.

Exemplos do cátion representado por $[\text{A}]^+$ incluem um cátion de carbono, um cátion de oxônio, um cátion de amina, um cátion de fosfônio, um cátion de ciclo-heptatrienila, e um cátion de ferroceno contendo um metal de transição.

Exemplos do cátion de carbono incluem os cátions de carbono trissubstituídos, tais como um cátion de trifenilcarbono e um cátion de tri(fenil substituído)carbono. Exemplos específicos do cátion de fenilcarbono trissubstituído incluem um cátion de tri(metilfenil)carbono.

Exemplos do cátion de amina incluem: cátions de trialquilamônio tais como um cátion de trimetilamônio, um cátion de trietilamônio, um cátion de tripropilamônio e um cátion de tributilamônio; cátions de N,N-dialquilanilina, tais como um cátion de N,N-dimetilamônio, um cátion de N,N-dietilamônio e um cátion de N,N-2,4,6-pentametilamônio; e cátions de dialquilamônio tais como um cátion de diisopropilamônio e um cátion de dicicloexilamônio.

Exemplos do cátion de fosfônio incluem os cátions de triarilfosfônio tais como o cátion de trifenilfosfônio, um cátion de tri(metilfenil)fosfônio e um cátion de tri(dimetilfenil)fosfônio.

5 Destes cátions, os cátions de anilina ou os cátions de carbono são preferidos, e os cátions de anilina são particularmente preferidos.

O composto iônico representado pela fórmula geral $[A]^+[B]^-$ e usados na reação acima, é aquele que é obtido pela combinação de qualquer um selecionado dos ânions não coordenados descritos acima com qualquer um selecionado dos cátions descritos acima.

10 Exemplos preferidos do composto iônico incluem o tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilina e o tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbono.

15 Além disso, o composto iônico representado pela fórmula geral $[A]^+[B]^-$ é adicionado em uma quantidade preferivelmente de 0,1 a 10 vezes molares e, mais preferível, de cerca de 1 vez molar em relação ao complexo de metalloceno.

20 Observe-se que, quando o complexo de cátions de semi-metalloceno representado pela fórmula geral (III) é usado na reação de polimerização, o complexo de cátions de semi-metalloceno representado pela fórmula geral (III) de qualquer forma, pode ser fornecido no sistema de reação da polimerização ou, alternativamente, o composto representado pela fórmula geral (IV) e o composto iônico representado pela fórmula geral $[A]^+[B]^-$ podem ser separadamente fornecidos no sistema de reação da polimerização, por meio do que o complexo de cátions de semi-metalloceno
25 representado pela fórmula geral (III) é formado no sistema de reação.

Além disso, o complexo de cátions de semi-metalloceno representado pela fórmula geral (III) pode ser formado no sistema de reação pelo uso do complexo de metalloceno representado pelas fórmulas gerais (I) ou (II), e do composto iônico representado pela fórmula geral $[A]^+[B]^-$ em

combinação.

As estruturas do complexo de metalloceno e do complexo de cátions de semi-metalloceno da presente invenção representados pelas fórmulas gerais (I), (II) ou (III) são determinadas preferivelmente por
5 cristalografia de raios-X.

As Figuras 4 a 14 são desenhos de ORTEP mostrando os resultados da cristalografia de raios-X dos respectivos complexos de metalloceno e do complexo de cátions de semi-metalloceno.

Os complexos de metalloceno e os meio complexos de cátions de metalloceno da presente invenção podem ser aplicados a vários campos, e cada um pode ser usado como um componente para uma composição de catalisador de polimerização, por exemplo.

COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO DA PRESENTE INVENÇÃO

15 A composição de catalisador de polimerização da presente invenção é caracterizada pela inclusão do complexo de metalloceno e/ou o complexo de cátions de semi-metalloceno. A composição de catalisador de polimerização também preferivelmente inclui outro componente, tal como um co-catalisador, o qual esteja contido na composição de catalisador de
20 polimerização geral contendo um complexo de metalloceno.

O co-catalisador pode ser arbitrariamente selecionado dos componentes usados como co-catalisadores para a composição de catalisador de polimerização geral contendo um complexo de metalloceno. Exemplos preferíveis do co-catalisador incluem aluminóxanos, compostos de alumínio
25 orgânico e os compostos iônicos acima. Uma espécie ou espécies múltiplas deles podem estar contidos na composição de catalisador de polimerização da presente invenção.

O aluminóxano é preferivelmente um aluminóxano de alquila. Exemplos do aluminóxano de alquila incluem o aluminóxano de metila

(MAO) e aluminoxanos de metila modificados. Além disso, exemplos preferidos do aluminoxano de metila modificado incluem MMAO-3A (fabricado pela Tosoh Finechem Corporation).

Um conteúdo do aluminoxano na composição de catalisador de polimerização da presente invenção é preferivelmente de cerca de 10 a 1.000 (mais preferível de cerca de 100) em uma relação dos elementos (Al/M) do elemento de alumínio Al do aluminoxano para o elemento M de metal central no complexo de metalloceno.

Por outro lado, exemplos do composto de alumínio orgânico incluem o trialquil alumínio, o cloreto de dialquil alumínio, o dicloreto de alquil alumínio e o haleto de dialquil alumínio. O preferido é o trialquil alumínio. Exemplos do trialquil alumínio incluem o tietil alumínio e o triisobutil alumínio.

Um conteúdo do composto de alumínio orgânico na composição de catalisador de polimerização da presente invenção é preferivelmente de 1 a 50 vezes molares e, mais preferível, de cerca de 10 vezes molares em relação ao complexo de metalloceno.

A composição de catalisador de polimerização da presente invenção é fornecida em um sistema de reação da polimerização de monômero arbitrário tendo polimerizabilidade de adição. Por exemplo, 1) uma composição contendo os componentes constituintes respectivos (tais como o complexo de metalloceno e o co-catalisador) pode ser fornecida no sistema de reação da polimerização ou 2) os componentes constituintes respectivos podem ser separadamente fornecidos no sistema de reação da polimerização, para por esse meio dar uma composição no sistema de reação.

No item 1) acima, a expressão “uma composição é fornecida” inclui que um complexo de metalloceno ativado pelo co-catalisador (espécie ativada) é fornecido.

Exemplos dos monômeros polimerizados pelo uso da

composição de catalisador de polimerização da presente invenção incluem os monômeros com base na olefina, monômeros com base em epóxi, monômeros com base em isocianato, monômeros com base em lactona, monômeros com base em lactida, monômeros com base em carbonato cíclico, e monômeros com base em alquina.

Exemplos do monômero com base em olefina incluem as olefinas conjugadas e as olefinas desconjugadas. Além disso, exemplos específicos destes incluem monoolefinas de α -olefinas, e dienos tais como o estireno, o α -metil estireno, o etileno e o propileno.

Além disso, exemplos do dieno incluem os dienos conjugados tais como o 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil butadieno, 2-metil pentadieno, 4-metil pentadieno e 2,4-hexadieno. Os dienos conjugados mais preferidos são o 1,3-butadieno e o isopreno.

O complexo de metalloceno e o complexo de cátions de semi-metalloceno [representado pelas fórmulas gerais (I), (II) ou (III)] contidos na composição de catalisador da presente invenção são selecionados de acordo com o uso pretendido do catalisador. Por exemplo, quando o catalisador é usado como um catalisador para uma polimerização de dieno conjugado, um complexo de metalloceno tem um elemento de lantanóide, escândio ou ítrio como um metal central representado por M, e conseqüentemente 1) uma atividade do catalisador pode ser aumentada, e 2) um conteúdo cis do polidieno obtido pode ser aumentado.

Além disso, quando o catalisador é usado como o catalisador para uma polimerização de dieno conjugado, o tamanho estérico do substituinte sobre Cp^{R} é ajustado e, daí, 1) a atividade do catalisador e 2) o conteúdo de cis-1,4 do polidieno obtido podem ser controlados. Isto é, estericamente reduzindo o tamanho do substituinte no Cp^{R} (por exemplo, uma indenila não substituída é adaptada como Cp^{R}), o conteúdo de cis-1,4 do polidieno obtido fica sujeito a ser elevado. Por outro lado, estericamente

aumentando-se o tamanho do substituinte no Cp^R (por exemplo, o tetrametiletil indenil é adaptado como Cp^R), o polidieno fica sujeito a ser obtido em uma boa produção com uma reação de curto tempo.

Além disso, quando o catalisador é usado como o catalisador para uma polimerização de dieno conjugado, o complexo de metalloceno e o complexo de cátions de semi-metalloceno representados pelas fórmulas gerais (I), (II) ou (III) são, cada, combinados com um co-catalisador apropriado, e em consequência 1) a atividade do catalisador da composição de catalisador de polimerização pode ser ajustada, e 2) um conteúdo cis do polidieno obtido pode ser aumentado. Daqui por diante, os relacionamentos respectivos entre os complexos de metalloceno contidos na composição de catalisador, cada um dos quais sendo representados pelas fórmulas gerais (I), (II) ou (III), e o co-catalisador, são descritos.

COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR CONTENDO O COMPLEXO DE METALOCENO REPRESENTADO PELA FÓRMULA GERAL (I) OU (II)

Quando o complexo de metalloceno representado pela fórmula geral (I) ou (II) é usado como um componente da composição de catalisador para uma polimerização de dieno conjugado, um peso molecular médio numérico do polidieno a ser obtido é sujeito a ser elevado mediante o uso de um aluminoxano como um co-catalisador.

COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR CONTENDO O COMPLEXO DE CÁTIOS DE SEMI-METALOCENO REPRESENTADO PELA FÓRMULA GERAL (III)

Pela combinação preferivelmente com um composto de alumínio orgânico, o complexo de cátions de semi-metalloceno representado pela fórmula geral (III) pode ser usado eficazmente para as polimerizações de olefinas desconjugadas C2 a C10 tais como o etileno ou propileno, e monoolefinas tais como o estireno. A composição de catalisador de

polimerização da presente invenção é usada como uma composição de catalisador de polimerização em não apenas uma reação de homopolimerização, mas também em uma reação de copolimerização. Como um copolímero obtido pela reação de copolimerização, um copolímero de 5 duas ou mais espécies de monômeros de monoolefinas e um copolímero de uma monoolefina e um dieno conjugado, são exemplificados.

MÉTODO PARA PRODUZIR O POLÍMERO DE ADIÇÃO DA PRESENTE INVENÇÃO

O método de produzir um polímero de adição da presente 10 invenção é caracterizado incluindo-se submeter um monômero arbitrário tendo polimerizabilidade de adição a uma polimerização de adição na presença da composição de catalisador. O método de produção da presente invenção pode ser o mesmo de um método convencional de produzir um polímero de adição mediante uma reação de polimerização da adição, com o 15 uso de um catalisador de polimerização iônica coordenada, exceto que a composição de catalisador da presente invenção é usada como um catalisador de polimerização. Isto é, o método de produzir um polímero de adição da presente invenção pode empregar qualquer um dos métodos arbitrários tais como uma polimerização de solução, uma polimerização de suspensão, uma 20 polimerização em bloco de fase líquida, uma polimerização de emulsão, uma polimerização de fase gasosa e uma polimerização de fase sólida.

Quando a polimerização de solução é empregada, o solvente a ser usado é inativo na reação de polimerização e não particularmente limitado 25 contanto que o solvente dissolva o monômero para polimerização e a composição de catalisador. Uma quantidade do solvente a ser usado é arbitrária, e essa quantidade em que a concentração do complexo contido no catalisador de polimerização é de 0,1 a 0,0001 mol/litro, é preferida.

No método de produzir um polímero de adição da presente invenção, a quantidade de uso da composição de catalisador, em relação à

quantidade do monômero, pode ser estabelecida na mesma daquela da composição de catalisador geral contendo um complexo de metaloceno.

Em conformidade com o método de produzir um polímero de adição da presente invenção, copolímeros aleatórios, copolímeros alternativos, copolímeros de bloco, e outros copolímeros de seqüenciação elevada, bem como homopolímeros, podem ser produzidos.

Daqui por diante, exemplos de procedimentos para produzir polibutadieno a partir do 1,3-butadieno pelo método de produção da presente invenção, são descritos.

10 (1) O complexo de metaloceno da presente invenção e um co-catalisador são adicionados, como necessário, a um solvente. Aqui, o complexo de metaloceno pode ser trocado por um outro ativado. O 1,3-butadieno é a ele adicionado, por meio do que o polibutadieno é obtido.

15 (2) Os componentes constituintes da composição de catalisador são separadamente adicionados a um solvente contendo 1,3-butadieno, ou uma composição de catalisador ativada previamente preparada é adicionada ao solvente contendo 1,3-butadieno, por meio do que o polibutadieno é obtido.

20 Ambos os procedimentos são conduzidos preferivelmente sob uma atmosfera de gás inerte. Exemplos do gás inerte incluem um nitrogênio gasoso e um argônio gasoso.

Na produção do butadieno, o complexo de metaloceno em uma concentração de cerca de 1/10.000 a 1/1.000 vezes molares em relação ao 1,3-butadieno, é preferivelmente usado.

25 Uma temperatura na reação de polimerização não é particularmente limitada e pode situar-se em uma faixa de -100 °C a 200 °C, ou pode ser estabelecida em torno da temperatura ambiente. Se a temperatura de reação for aumentada, uma seletividade de cis-1,4 na reação de polimerização pode ser reduzida.

O tempo de uma reação não é particularmente limitado e pode situar-se em uma faixa de 1 segundo a 10 dias. O tempo de reação é apropriadamente selecionado dependendo das espécies do monômero a ser polimerizado, das espécies do catalisador a ser usado, e de condições tais como a temperatura de reação.

De acordo com o método de produzir um polímero de adição da presente invenção, um polidieno tendo um elevado conteúdo de cis-1,4 pode ser produzido de um composto de dieno conjugado. Por exemplo, o polibutadieno produzido pela polimerização do butadieno de acordo com o método da presente invenção tem um conteúdo de cis-1,4 de 90 % ou mais, preferivelmente de 95 % ou mais, mais preferível de 98 % ou mais, e ainda mais preferível de 99 % ou mais. O conteúdo de cis-1,4 pode ser determinado das relações integrais dos picos nos diagramas dos espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN. Seu tratamento específico é descrito na JP 2004-27179 A.

Além disso, um peso molecular médio numérico do polibutadieno produzido de acordo com o método da presente invenção não é particularmente limitado e geralmente de cerca de várias centenas de milhares a um milhão. Mw/Mn como um índice da distribuição de peso molecular é preferivelmente de 3 ou menos e, mais preferível, de 2 ou menos. O peso molecular médio e a distribuição de peso molecular Mw/Mn podem ser determinados com o uso de poliestireno como uma substância padrão por GPC.

De acordo com o método de produzir um polímero de adição da presente invenção, quando o polidieno é produzido de um composto de dieno conjugado, o complexo de metaloceno contido na composição de catalisador de polimerização, ou a espécie do co-catalisador, é apropriadamente selecionado, por meio do que um rendimento e um conteúdo de cis-1,4 do polidieno a ser obtido podem ser controlados. Procedimento específico é como indicado pela descrição acima para a composição de

catalisador de polimerização.

EXEMPLOS

Daqui por diante, a presente invenção é descrita em mais detalhes por meio de exemplos, mas o escopo da presente invenção não fica limitada pelos exemplos. Observe-se que ^1H -RMN foi medido com o uso de THF-d8 ou 1,1,2,2-tetracloroetano como um solvente na temperatura ambiente ou em 120 °C. ^{13}C -RMN foi medido com o uso do 1,1,2,2-tetracloroetano como um solvente em 120 °C. A cristalografia de raios-X foi realizada com o uso de RAXIS CS (Rigaku Corporation) ou AFC-8 (Rigaku Corporation).

SÍNTESE DE $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$

A 40 ml de uma solução de THF contendo GdCl_3 (0,791 g, 3 mmoles) fabricada pela Strem Chemicals, Inc., 20 ml de solução de THF contendo $\text{C}_9\text{H}_7\text{Li}$ (0,757 g, 6,2 mmoles) sintetizado de C_9H_8 (indeno) disponível da SIGMA-ALDRICH Corp. e $n\text{-BuLi}$, foram gotejados lentamente sob uma atmosfera de nitrogênio. Depois, a mistura foi agitada em 65 °C por 14 horas. Depois disso, o THF foi removido por destilação sob pressão reduzida e 50 ml de tolueno foram adicionados, ao invés do THF. Depois, 20 ml de uma solução de tolueno contendo $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,519 g, 2,6 mmoles) disponível da SIGMA-ALDRICH Corp. foram gotejados lentamente na mistura, seguidos por agitação na temperatura ambiente por 16 horas. Após isso, o tolueno foi removido por destilação sob pressão reduzida, 100 ml de hexano foram adicionados ao invés do tolueno, e um precipitado foi filtrado com um filtro. Depois disso, o hexano foi removido por destilação sob pressão reduzida, por meio do que $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,724 g, 51 %) como um sólido branco amarelado foi obtido. Para a determinação estrutural, o sólido foi recristalizado com tolueno e o monocristal obtido foi submetido a cristalografia de raios-X (Figura 10).

Da mesma maneira, $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2$ (50 %) como um

sólido cor de laranja e $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ (42 %) como um sólido cor de rosa foram obtidos (Figura 9).

SÍNTESE DE $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$

5 $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,988 g, 66 %) como um sólido amarelo foi obtido com o método acima, mediante o uso de 2-MeC₉H₇ (2-metil indeno) ao invés de C₉H₈ (indeno). Para a determinação estrutural, o sólido foi recristalizado com tolueno e o monocristal obtido foi submetido a cristalografia de raios-X (Figura 11).

Da mesma maneira, cada um de $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2$ (68
10 %) como um sólido amarelo (Figura 8), $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ (66 %) como um sólido branco, $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{CeN}(\text{SiMe}_3)_2$ (53 %) como um sólido cor de rosa, $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{PrN}(\text{SiMe}_3)_2$ (76 %) como um sólido amarelo, $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{NdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (51 %) como um sólido verde (Figura 4), $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{SmN}(\text{SiMe}_3)_2$ (45 %) como um sólido vermelho, e $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{HoN}(\text{SiMe}_3)_2$ (46 %) como um sólido cor de laranja (Fig. 7), foi
15 obtido.

SÍNTESE DE $(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$

A 40 ml de uma solução de THF contendo GdCl₃ (0,791 g, 3
mmoles) fabricada pela Strem Chemicals, Inc., 30 ml de uma solução de THF
20 contendo 2-PhC₉H₆Li (1,34 g, 6,2 mmoles) sintetizados de 2-PhC₉H₇ (2-fenil indeno) disponível da SIGMA-ALDRICH Corp., e n-BuLi, foram gotejados lentamente sob uma atmosfera de nitrogênio. Depois, a mistura foi agitada na temperatura ambiente por 48 horas, e ainda agitada em 65 °C por 14 horas. Depois disso, o THF foi removido por destilação sob pressão reduzida e 50 ml
25 de tolueno foram acrescentados, ao invés do THF. Depois, 20 ml de uma solução de tolueno contendo KN(SiMe₃)₂ (0,519 g, 2,6 mmoles) disponível da SIGMA-ALDRICH Corp., foram gotejados lentamente na mistura, seguido por agitação na temperatura ambiente por 16 horas. Depois disso, o tolueno foi retirado por destilação sob pressão reduzida, 100 ml de hexano foram

adicionados ao invés do tolueno, e um precipitado foi filtrado com um filtro. Depois disso, o hexano foi removido por destilação sob pressão reduzida, por meio do que $(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (491 mg, 27 %) como um sólido amarelo foi obtido. Para a determinação estrutural, o sólido foi recristalizado com tolueno e o monocristal obtido foi submetido a cristalografia de raios-X (Figura 6).

SÍNTESE DE $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{GdSi}(\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})$

A 20 ml de uma solução de THF contendo GdCl_3 (0,264 g, 1 mmol), 20 ml de uma solução de THF contendo $2\text{-MeC}_9\text{H}_6\text{Li}$ (0,286 g, 2,1 mmoles) foram gotejados lentamente sob uma atmosfera de nitrogênio. Depois, a mistura foi agitada em 65 °C por 14 horas. Depois disso, o THF foi removido por destilação sob pressão reduzida e 50 ml de tolueno foram acrescentados, ao invés do THF. Depois, 20 ml de uma solução de tolueno contendo $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ (0,258 g, 0,90 mmol) disponível da SIGMA-ALDRICH Corp., foram gotejados lentamente na mistura, seguido por agitação na temperatura ambiente por 16 horas. Depois disso, o tolueno foi retirado por destilação sob pressão reduzida, 50 ml de hexano foram adicionados ao invés do tolueno, e um precipitado foi filtrado com um filtro. Depois disso, o hexano foi removido por destilação sob pressão reduzida, por meio do que $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{GdSi}(\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})$ (426 mg, 64 %) como um sólido amarelo foi obtido. Para a determinação estrutural, o sólido foi recristalizado com tolueno e o monocristal obtido foi submetido a cristalografia de raios-X (Figura 13).

SÍNTESE DE $[(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

A 5 ml de uma solução de THF contendo $(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,145 g, 0,313 mmol), tetraquis(pentafluorofenil)-borato de N,N-dimetilanilina $[\text{Me}_2\text{NHPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0,250 g, 0,312 mmol) foi adicionada sob uma atmosfera de nitrogênio. Depois, a mistura foi agitada na temperatura ambiente por 30 minutos. Depois disso, o THF foi removido por

destilação sob pressão reduzida e o resíduo obtido foi lavado com hexano por três vezes. Depois disso, o resultante foi dissolvido com 3 ml de THF, e uma camada de hexano foi formada na sua parte superior e deixada repousar, por meio do que um precipitado amarelo foi gerado. Depois, o solvente foi removido com uma pipeta suavemente, o resultante foi secado lentamente sob pressão reduzida, por meio do que $[(2\text{-MeC}_6\text{H}_5)\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (190 mg, 53 %) como um cristal amarelo foi obtido. A estrutura do sólido foi confirmada por ^1H -RMN (Figura 1) e por cristalografia de raios-X (Figura 5).

SÍNTESE DE $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CH}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

A 5 ml de uma solução de tolueno contendo $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,150 g, 0,260 mmol), foi adicionado o borato de trietilanilina tetraquisfenila ($\text{Et}_3\text{NHB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) (0,110 g, 0,260 mmol) sob uma atmosfera de nitrogênio. Depois, a mistura foi agitada na temperatura ambiente por 12 horas. Depois disso, o THF foi separado por destilação sob pressão reduzida e o resíduo obtido foi lavado com hexano por três vezes para dar um composto como óleo. Depois disso, o resíduo foi recristalizado com um solvente misto de THF/hexano, por meio do que $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CH}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (150 mg, 59 %) como um cristal branco foi obtido. A estrutura do cristal foi confirmada por cristalografia de raios-X (Figura 12).

SÍNTESE

DE

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CH}_2(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

A 5 ml de uma solução de tolueno contendo $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,210 g, 0,357 mmol), foi adicionado tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbono $[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0,300 g, 0,325 mmol) sob uma atmosfera de nitrogênio. Depois, a mistura foi agitada na temperatura ambiente por 30 minutos. Depois disso, o tolueno foi separado

por destilação sob pressão reduzida, e o resíduo obtido foi lavado com hexano por três vezes. Após isso, o resultante foi dissolvido com 3 ml de THF, e uma camada de hexano foi formada na sua parte superior e deixada descansar, por meio do que um precipitado amarelo foi gerado. Após o solvente ter sido removido com uma pipeta suavemente, o resultante foi secado lentamente sob pressão reduzida, por intermédio do que foi obtido o $[(C_5Me_5)CH_2(C_5Me_4)GdN(SiMe_3)_2(THF)_2][B(C_6F_5)_4]$ (130 mg, 28 %) como um cristal incolor. A estrutura do cristal foi confirmada por cristalografia de raios-X (Figura 14).

10 SÍNTESE DO $Gd(N(SiHMe_2)_2)_3(THF)_2$

A 100 ml de uma solução de THF contendo $GdCl_3$ (2,90 g, 11 mmoles) fabricado pela Strem Chemicals, Inc., 15 ml de uma solução de éter contendo $LiN(SiHMe_2)_2$ (4,18 g, 30 mmoles) sintetizado de $nBuLi$ e $NH(SiHMe_2)_2$ foram gotejados lentamente sob uma atmosfera de nitrogênio. Depois, a mistura foi agitada na temperatura ambiente por 12 horas. Depois disso, o solvente foi removido por destilação sob pressão reduzida, e 100 ml de hexano foram adicionados, no lugar do solvente. Um precipitado foi filtrado com um filtro. Após isso, o hexano foi lentamente separado por destilação sob pressão reduzida, por meio do que $Gd(N(SiHMe_2)_2)_3(THF)_2$ (4,60 g, 66 %) como um cristal branco foi obtido. Para a determinação estrutural, o monocristal obtido foi submetido à cristalografia de raios-X (Figura 17).

SÍNTESE DE $(2-PhC_9H_6)_2GdN(SiHMe_2)_2$

$Gd(N(SiHMe_2)_2)_3(THF)_2$ (2,79 g, 4 mmoles) e 2- PhC_9H_7 (2-fenil indeno) (1,50 g, 7,8 mmoles) disponíveis da SIGMA-ALDRICH Corp. foram dissolvidos em 60 ml de uma solução de tolueno sob uma atmosfera de nitrogênio, seguido por agitação em 120 °C durante 4 horas. Depois disso, o tolueno foi separado por destilação sob pressão reduzida e 60 ml do tolueno foram adicionados novamente, seguido por agitação em 120 °C por 15 horas.

Depois, o tolueno foi separado por destilação sob pressão reduzida, e o resíduo foi lavado com hexano por várias vezes, por meio do que o $(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (1,92 g, 73 %) foi obtido como um sólido amarelo. Além disso, uma experiência foi conduzida pelo mesmo método, exceto que

5 $\text{Tb}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3(\text{THF})_2$ foi usado no lugar do $\text{Gd}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3(\text{THF})_2$, por meio do que o $(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{TbN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (1,85 g, 70 %) foi obtido.

SÍNTESE DE $(1\text{-Me-}2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2$

$(1\text{-Me-}2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (35 %) como um sólido cor de laranja foi obtido com o mesmo método conforme aquele do $(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2$ mediante o uso de 1-Me-2-PhC₉H₇ (1-metil-2-fenilindeno) sintetizado pelo método descrito em *Organometallics*, 1997, 16, 3635-3639, ao invés de 2-fenil indeno.

10

SÍNTESE DE $(\text{iPrC}_5\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$

A 20 ml de uma solução de THF contendo GdCl₃ (0,527 g, 2 mmoles) fabricado pela Strem Chemicals, Inc., 20 ml de uma solução de THF contendo $\text{iPrC}_5\text{H}_4\text{Na}$ (0,534 g, 4,1 mmoles) disponível da SIGMA-ALDRICH Corp., foram gotejados lentamente sob uma atmosfera de nitrogênio. Depois, a mistura foi agitada na temperatura ambiente por 16 horas. Depois disso, o THF foi separado por destilação sob pressão reduzida e 30 ml de tolueno foram acrescentados, ao invés do THF. Depois, 20 ml de uma solução de tolueno contendo $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (0,360 g, 1,8 mmol), disponível da SIGMA-ALDRICH Corp., foram gotejados lentamente na mistura, seguindo-se agitação na temperatura ambiente por 16 horas. Após isso, o tolueno foi separado por destilação sob pressão reduzida, 100 ml de hexano foram

20

25 adicionados no lugar do tolueno, e um precipitado foi filtrado com um filtro. Depois disso, o hexano foi removido por destilação sob pressão reduzida, por meio do que $(\text{iPrC}_5\text{H}_4)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,805 g, 84 %) como um líquido amarelo foi obtido.

EXEMPLO 1

0,03 mol de bis(indenil)gadolínio bis(trimetilsililamida) $[(C_9H_7)_2GdN(SiMe_3)_2]$ foi carregado em uma garrafa de vidro de pressão de 30 ml suficientemente secada, em uma caixa de luvas sob uma atmosfera de nitrogênio, e dissolvido com 18 ml de tolueno. A seguir, 0,15 mmol de triisobutil alumínio e 0,03 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilina ($Me_2NHPb(C_6F_5)_4$) foram adicionados à garrafa, e esta foi tampada. A garrafa foi retirada da caixa de luvas e 0,54 g de 1,3-butadieno foi carregado na garrafa, seguido pela polimerização em 20 °C por 15 minutos. Após a polimerização, 10 ml de uma solução de metanol contendo 10 % em peso de 2,6-bis(t-butil)-4-metilfenol (BHT) foram adicionados para interromper a reação. Além disso, o polímero foi separado com uma grande quantidade de um solvente de mistura de metanol e ácido clorídrico e secado em 60 °C no vácuo. Um rendimento do polímero obtido foi de 93 % em peso. Uma microestrutura do polímero tinha um conteúdo cis de 98,9 % molares, um peso molecular médio numérico de 120.000, e M_w/M_n de 1,26.

EXEMPLO 2

Uma polimerização foi realizada pelo mesmo método do Exemplo 1, exceto que bis(2-metilindenil)gadolínio-bis(trimetilsililamida) $[(2-MeC_9H_6)_2GdN(SiMe_3)_2]$ foi usado no lugar do bis(indenil)gadolínio bis(trimetilsililamida). Um rendimento do polímero obtido foi de 98 % em peso. Uma microestrutura do polímero tinha um conteúdo cis de 99,0 % molares, um peso molecular médio numérico de 110.000, e M_w/M_n de 1,12.

EXEMPLO 3

Uma polimerização foi realizada pelo mesmo método do Exemplo 1, exceto que bis(2-fenilindenil)gadolínio-bis(trimetilsililamida) $[(2-PhC_9H_6)_2GdN(SiMe_3)_2]$ foi usado no lugar do bis(indenil)gadolínio bis(trimetilsililamida). Um rendimento do polímero obtido foi de 93 % em peso. Uma microestrutura do polímero tinha um conteúdo cis de 99,0 % molares, um peso molecular médio numérico de 220.000, e M_w/M_n de 1,46.

EXEMPLO 4

Uma polimerização foi realizada pelo mesmo método do Exemplo 1, exceto que tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbono ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) foi usado no lugar de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilina. Um rendimento do polímero obtido foi de 98 % em peso. Uma microestrutura do polímero tinha um conteúdo cis de 99,3 % molares, um peso molecular médio numérico de 130.000, e M_w/M_n de 1,19.

EXEMPLO 5

5 mmol de bis(indenil)gadolínio bis(trimetilsililamida) $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{GdN}(\text{SiMe}_3)_2]$ foram carregados em uma garrafa de vidro de pressão de 1 litro suficientemente secada, em uma caixa de luvas sob uma atmosfera de nitrogênio, e dissolvidos com 1 ml de tolueno. A seguir, MMAO (um aluminoxano solúvel em tolueno disponível da Tosoh Finechem Corporation) em uma quantidade tal que uma relação tal que uma relação dos elementos de Al a Gd em 150 foi adicionada e, depois, 1 mmol de triisobutil alumínio foi adicionada à garrafa, e a garrafa foi tampada. A garrafa foi retirada da caixa de luvas e 125 ml de tolueno desidratado foram a ela adicionados. Depois disso, 27 g de 1,3-butadieno foram carregados sob baixa temperatura, seguido pela polimerização em 50 °C por 2 horas. Após a polimerização, 50 ml de uma solução de metanol contendo 10 % em peso de 2,6-bis(t-butil)-4-metilfenol (BHT) foram adicionados para interromper a reação. Além disso, o polímero foi separado com uma grande quantidade de um solvente de mistura de metanol e ácido clorídrico e secado em 60 °C no vácuo. Um rendimento do polímero obtido foi de 48 % em peso. Uma microestrutura do polímero tinha um conteúdo cis de 98,7 % molares, um peso molecular médio numérico de 290.000, e M_w/M_n de 1,85.

EXEMPLO 6

Uma polimerização foi realizada pelo mesmo método do Exemplo 5, exceto que bis(2-metilindenil)gadolinio bis(trimetilsililamida)

[(2-MeC₉H₆)₂GdN(SiMe₃)₂], ao invés do bis(indenil)gadolínio bis(trimetilsilil-amida), e 1,5 mmol de triisobutil alumínio foram usados, e a polimerização foi realizada por 30 minutos. Um rendimento do polímero obtido foi de 90 % em peso. Uma microestrutura do polímero obtido foi de 98,2 % molares, um peso molecular médio numérico de 260.000, e Mw/Mn de 1,75.

EXEMPLO 7

Uma polimerização foi realizada pelo mesmo método do Exemplo 5, exceto que bis(2-fenilindénil)gadolinio bis(trimetilsililamida) [(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiMe₃)₂], ao invés do bis(indenil)gadolínio bis(trimetilsilil-amida), MMAO em uma quantidade tal que uma relação dos elementos de Al a Gd em 150 foi de 300, e 3,5 mmol de triisobutil alumínio foram usados, e a polimerização foi realizada por 30 minutos. Um rendimento do polímero obtido foi de 94 % em peso. Uma microestrutura do polímero obtido teve um conteúdo de cis de 98,8 % molares, um peso molecular médio numérico de 310.000, e Mw/Mn de 1,88.

EXEMPLO 8

0,02 mol de bis(indenil)escândio bis(trimetilsililamida) [(C₉H₇)₂ScN(SiMe₃)₂] foi carregado em um recipiente de vidro de 20 ml suficientemente secado, em uma caixa de luvas, sob uma atmosfera de nitrogênio, e dissolvido com 10 ml de tolueno. A seguir, 0,1 mmol de triisobutil alumínio e 0,02 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilina [Me₂NHPhB(C₆F₅)₄] foram adicionados ao recipiente. Após isso, 2,15 g de estireno foram carregados, seguidos pela polimerização na temperatura ambiente durante 5 minutos. Após a polimerização, um polímero foi separado com uma grande quantidade de um solvente de mistura de metanol e ácido clorídrico, e secado em 60 °C no vácuo. Um rendimento do polímero obtido foi de 50 % em peso. O polímero obtido não foi dissolvido de modo algum nos meios de solventes tais como tolueno, cicloexano, THF e

clorofórmio, mas foi dissolvido em 1,1,2,2-tetracloroetano ou diclorobenzeno mediante aquecimento. Pelo espectro de ^1H -RMN (Figura 2), ^{13}C -RMN (Figura 3) e medição de DSC ($T_m = 257\text{ }^\circ\text{C}$), o polímero foi confirmado ser um poliestireno sindiotático.

5 EXEMPLO 9

Uma polimerização foi realizada pelo mesmo método do Exemplo 8, exceto que bis(2-metilindenil)escândio bis(trimetilsililamida) $[(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2]$ foi usado no lugar do bis(indenil)escândio bis(trimetilsililamida). Um rendimento do polímero obtido foi de 100 % em
10 peso, e as propriedades físicas do polímero obtido foram as mesmas daquelas do Exemplo 8.

EXEMPLO 10

0,03 mmol de bis(2-metilindenil)escândio
bis(trimetilsililamida) $[(2\text{-MeC}_9\text{H}_6)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2]$ foi carregado em um
15 recipiente de vidro de 5 ml secado suficientemente, em uma caixa de luvas sob uma atmosfera de nitrogênio, e dissolvido com 1,5 ml de tolueno. A seguir, 0,15 mmol de triisobutil alumínio e 0,03 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato N,N-dimetilanilina $[\text{Me}_2\text{NHPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ foram adicionados à garrafa para preparar uma solução catalisadora. Depois, a
20 garrafa foi selada e retirada da caixa de luvas. 5 ml de tolueno, 2,34 g de estireno, 0,41 g de 1,3-butadieno, foram carregados em uma garrafa de vidro de pressão de 30 ml, e a garrafa foi tampada para preparar uma solução monomérica. A solução catalisadora foi adicionada à solução monomérica com uma seringa de injeção, seguido pela polimerização na temperatura
25 ambiente por 30 minutos. Após a polimerização o polímero foi separado com uma grande quantidade de um solvente de mistura de metanol e ácido clorídrico e secado em $60\text{ }^\circ\text{C}$ no vácuo. Um rendimento do polímero obtido foi de 100 % em peso. O polímero obtido não foi dissolvido em absoluto no meio de solventes tais como tolueno, cicloexano, THF e clorofórmio, mas foi

dissolvido em 1,1,2,2-tetracloroetano ou diclorobenzeno, por aquecimento. Pela medição de ^1H -RMN (Figura 15), o polímero foi confirmado como sendo um copolímero tendo 75 % molares de uma parte de poliestireno sindiotático e 25 % molares de uma parte de polibutadieno.

5 EXEMPLO 11

A polimerização foi realizada pelo mesmo método do Exemplo 10, exceto que 0,78 g de estireno e 1,35 g de 1,3-butadieno foram carregados. Um rendimento do polímero obtido foi de 80 % molares. O polímero obtido não foi dissolvido em absoluto no meio de solventes tais como tolueno, cicloexano, THF e clorofórmio, mas foi dissolvido em 1,1,2,2-tetracloroetano ou diclorobenzeno, por aquecimento. Pela medição de ^1H -RMN e Infravermelho (Figura 16), o polímero foi confirmado como sendo um copolímero tendo 20 % molares de uma parte de poliestireno sindiotático e 80 % molares de uma parte de butadieno contendo alto conteúdo de *cis*.

15 EXEMPLO 12

0,03 mmol de bis(indenil)escândio bis(trimetilsililamida) $[(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{ScN}(\text{SiMe}_3)_2]$ foi carregado em um recipiente de vidro de pressão de 100 ml secado suficientemente, em uma caixa de luvas sob uma atmosfera de nitrogênio, e dissolvido com 30 ml de tolueno. A seguir, 0,15 mmol de triisobutil alumínio e 0,03 mmol de tetraquis(pentafluorofenil)borato N,N-dimetilanilina $[\text{Me}_2\text{NHPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ foram adicionados ao recipiente. Depois disso, o etileno foi polimerizado em 1 atmosfera e na temperatura ambiente por 15 minutos. Após a polimerização, o polímero foi separado com uma grande quantidade de um solvente de mistura de metanol e ácido clorídrico e secado em 60 °C no vácuo. Um rendimento do polímero obtido foi de 500 mg. O polímero obtido não foi dissolvido de modo algum no meio de solventes tais como tolueno, cicloexano, THF e clorofórmio.

EXEMPLO 13

1,5 mmol de bis(fenilindenil)gadolínio bis(trimetilsililamida)

[(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂] foi carregado em uma garrafa de vidro de 1 litro
 suficientemente secada, em uma caixa de luvas, sob uma atmosfera de
 nitrogênio, A seguir, TMAO-211 (um aluminoxano solúvel em tolueno
 disponível da Tosoh Finechem Corporation), em uma quantidade tal que uma
 5 relação dos elementos de Al a Nd foi de 300, e 7,5 moles de triisobutil
 alumínio foram adicionados à garrafa, e esta foi tampada. Após isso, a garrafa
 foi retirada da caixa de luvas, e 486 g de tolueno desidratado foram
 adicionados à garrafa. Depois disto, 81 g de 1,3-butadieno foi carregado à
 garrafa sob temperaturas baixas, seguido pela polimerização em 70 °C
 10 durante 90 minutos. Após a polimerização, 50 ml de uma solução de metanol
 contendo 10 % em peso de 2,6-bis(t-butil)-4-metilfenol (BHT) foram
 acrescentados para interromper a reação. Além disso, o polímero foi separado
 com uma grande quantidade de um solvente de mistura de metanol e ácido
 clorídrico, e secado em 60 °C no vácuo. Um rendimento do polímero obtido
 15 foi de 78 % em peso. Uma microestrutura do polímero obtido tem um
 conteúdo de *cis* de 99,0 % molares, um peso molecular médio numérico de
 270.000, e Mw/Mn de 1,94.

EXEMPLO 14

1,5 mmol de bis(fenilindenil)gadolínio bis(dimetilsililamida)
 20 [(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂] foi carregado em uma garrafa de vidro de 1 litro
 suficientemente secada, em uma caixa de luvas, sob uma atmosfera de
 nitrogênio, A seguir, TMAO-341 (um aluminoxano solúvel em tolueno
 disponível da Tosoh Finechem Corporation), em uma quantidade tal que uma
 relação dos elementos de Al a Nd foi de 2.600, e 15 moles de triisobutil
 25 alumínio foram adicionados à garrafa, e esta foi tampada. Após isso, a garrafa
 foi retirada da caixa de luvas, e 486 g de cicloexano desidratado foram
 adicionados à garrafa. Depois disto, 81 g de 1,3-butadieno foram carregados à
 garrafa sob temperaturas baixas, seguido pela polimerização em 70 °C
 durante 90 minutos. Após a polimerização, 50 ml de uma solução de metanol

contendo 10 % em peso de 2,6-bis(t-butil)-4-metilfenol (BHT) foram acrescentados para interromper a reação. Além disso, o polímero foi separado com uma grande quantidade de um solvente de mistura de metanol e ácido clorídrico, e secado em 60 °C no vácuo. Um rendimento do polímero obtido foi de 50 % em peso. Uma microestrutura do polímero tem um conteúdo de *cis* de 98,8 % molares, um peso molecular médio numérico de 320.000, e Mw/Mn de 2,12.

EXEMPLO 15

1,5 mmol de bis(1-metil-2-fenilindenil)gadolínio bis(dimetilsilil-amida) $[(1\text{-Me-2-PhC}_9\text{H}_5)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$ foi carregado em uma garrafa de vidro de 1 litro suficientemente secada, em uma caixa de luvas, sob uma atmosfera de nitrogênio. A seguir, TMAO-211 (um aluminoxano solúvel em tolueno disponível da Tosoh Finechem Corporation), em uma quantidade tal que uma relação dos elementos de Al a Nd foi de 300, e 6 moles de triisobutil alumínio foram adicionados à garrafa, e esta foi tampada. Após isso, a garrafa foi retirada da caixa de luvas, e 486 g de tolueno desidratado foram adicionados à garrafa. Depois disto, 81 g de 1,3-butadieno foram carregados à garrafa sob temperaturas baixas, seguido pela polimerização em 70 °C durante 90 minutos. Após a polimerização, 50 ml de uma solução de metanol contendo 10 % em peso de 2,6-bis(t-butil)-4-metilfenol (BHT) foram acrescentados para interromper a reação. Além disso, o polímero foi separado com uma grande quantidade de um solvente de mistura de metanol e ácido clorídrico, e secado em 60 °C no vácuo. Um rendimento do polímero obtido foi de 80 % em peso. Uma microestrutura do polímero tem um conteúdo de *cis* de 98,8 % molares, um peso molecular médio numérico de 330.000, e Mw/Mn de 1,79.

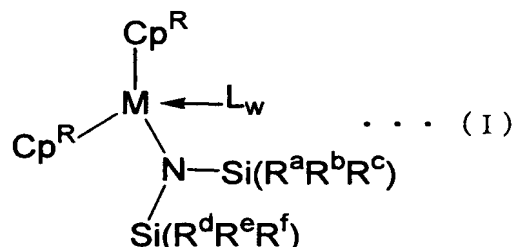
APLICABILIDADE INDUSTRIAL

O complexo de metalloceno e o complexo de cátions de semi-metalloceno da presente invenção podem ser usados como um catalisador de polimerização, por exemplo, e conseqüentemente fornecem uma nova reação de

polimerização para um dieno conjugado, uma monoolefina, e outros. De acordo com o método sintético para um complexo de cátions de semi-metaloceno da presente invenção, um catalisador tendo alta reatividade de polimerização pode ser facilmente produzido a baixo custo. Mediante o uso do complexo de metaloceno da presente invenção como o catalisador de polimerização para um dieno conjugado, um polímero de dieno tendo um elevado conteúdo de cis 1,4 em sua microestrutura, pode ser produzido em altos rendimentos. Mediante o uso do complexo de cátions de semi-metaloceno da presente invenção como um catalisador de polimerização para um estireno, um polímero de estireno tendo elevada sindiotacticidade na configuração espacial, pode ser produzido em elevados rendimentos.

REIVINDICAÇÕES

1. Complexo de metalloceno, caracterizado pelo fato de ser representado pela seguinte fórmula geral (I):



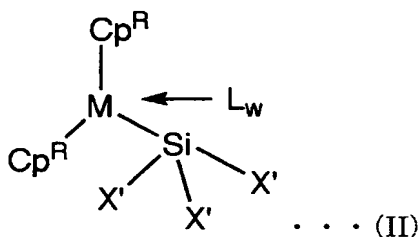
em que: M representa um elemento lantanóide, escândio ou
5 ítrio;

Cp^{R} independentemente representa um grupo de indenila não substituída ou substituída;

R^{a} a R^{f} independentemente representam hidrogênio ou um grupo de alquila tendo de 1 a 3 átomos de carbono;

10 L representa uma base neutra de Lewis; e
w representa um número inteiro de 0 a 3.

2. Complexo de metalloceno, caracterizado pelo fato de ser representado pela seguinte fórmula geral (II)



em que: M representa um elemento lantanóide, escândio ou
15 ítrio;

Cp^{R} independentemente representa um grupo de indenila não substituída ou substituída;

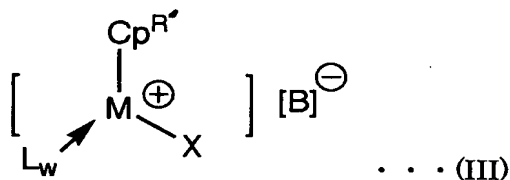
X' independentemente representa um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alcóxido, um grupo de tiolato, um grupo de amida, um grupo de silila ou um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20

átomos de carbono;

L representa uma base neutra de Lewis; e

w representa um número inteiro de 0 a 3.

- 5 3. Complexo de cátions de semi-metaloceno, caracterizado pelo fato de ser representado pela seguinte fórmula geral (III),



em que: M representa um elemento lantanóide, escândio ou ítrio;

$\text{Cp}^{\text{R}'}$ independentemente representa um grupo de ciclopentadienila, indenila ou fluorenila não substituídas ou substituídas;

- 10 X representa um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alcóxido, um grupo de tiolato, um grupo de amida, um grupo de silila ou um grupo de hidrocarbonetos tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

L representa uma base neutra de Lewis;

w representa um número inteiro de 0 a 3;

- 15 $[\text{A}]^+$ representa um cátion; e

$[\text{B}]^-$ representa um ânion não coordenado.

4. Complexo de cátions de semi-metaloceno de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que $\text{Cp}^{\text{R}'}$ representa um grupo indenila não substituído ou substituído.

- 20 5. Composição de catalisador de polimerização, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos uma espécie do complexo selecionado do grupo consistindo dos complexos de metaloceno como definido nas reivindicações 1 e 2 e o complexo de cátions de semi-metaloceno como definido nas reivindicações 3 e 4.

- 25 6. Composição de catalisador de polimerização de acordo com

a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que é usada para polimerizar um dieno conjugado.

7. Composição de catalisador de polimerização de acordo com as reivindicações 5 e 6, caracterizada pelo fato de que ainda compreende um aluminoxano.

8. Composição de catalisador de polimerização de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, caracterizada pelo fato de que ainda compreende um ou ambos dentre um composto de alumínio orgânico e um composto iônico.

9. Método de produzir um polímero de adição, o método caracterizado pelo fato de que compreende polimerizar monômeros polimerizáveis por adição na presença da composição de catalisador de polimerização como definida em qualquer uma das reivindicações 5 a 8.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que:

o monômero polimerizável por adição é um dieno conjugado;

e

o polímero de adição é um polímero de dieno conjugado.

11. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que:

o monômero polimerizável por adição é 1,3-butadieno; e

o polímero de adição é um polímero de butadieno.

12. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que:

o monômero polimerizável por adição é uma olefina desconjugada; e

o polímero de adição é um polímero de olefina desconjugada.

13. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que:

o monômero polimerizável por adição é pelo menos uma monoolefina selecionada de olefinas desconjugadas C₂ a C₁₀ e um estireno; e

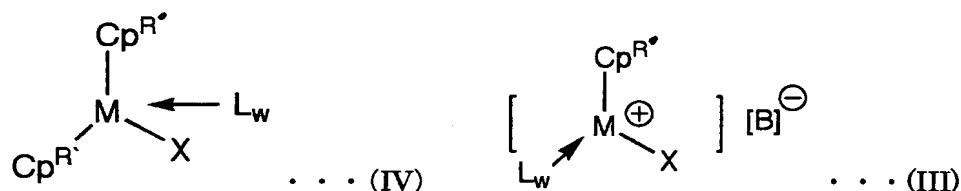
o polímero de adição é um polímero ou copolímero de monoolefina, cada um obtido submetendo-se pelo menos um selecionado de olefinas desconjugadas C₂ a C₁₀ e um estireno a uma reação.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que:

o monômero polimerizável por adição ainda compreende um dieno conjugado; e

o polímero de adição é um copolímero do dieno conjugado e a monoolefina.

15. Método de produzir um complexo de cátions de semi-metaloceno representado pela seguinte fórmula geral (III), o método caracterizado pelo fato de que compreende submeter um composto representado pela seguinte fórmula geral (IV) a uma reação com um composto iônico representado pela fórmula geral [A]⁺[B]⁻



em que: M representa um elemento lantanóide, escândio ou ítrio;

Cp^{R'} independentemente representa um grupo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila não substituído ou substituído;

X representa um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alcóxido, um grupo de tiolato, um grupo de amida, um grupo de silila, ou um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono;

L representa uma base de Lewis neutra;

w representa um número inteiro de 0 a 3;

$[A]^+$ representa um cátion; e

$[B]^-$ representa um ânion não coordenado.

16. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que $Cp^{R'}$ independentemente representa um grupo indenila não substituído ou substituído.

Fig.1

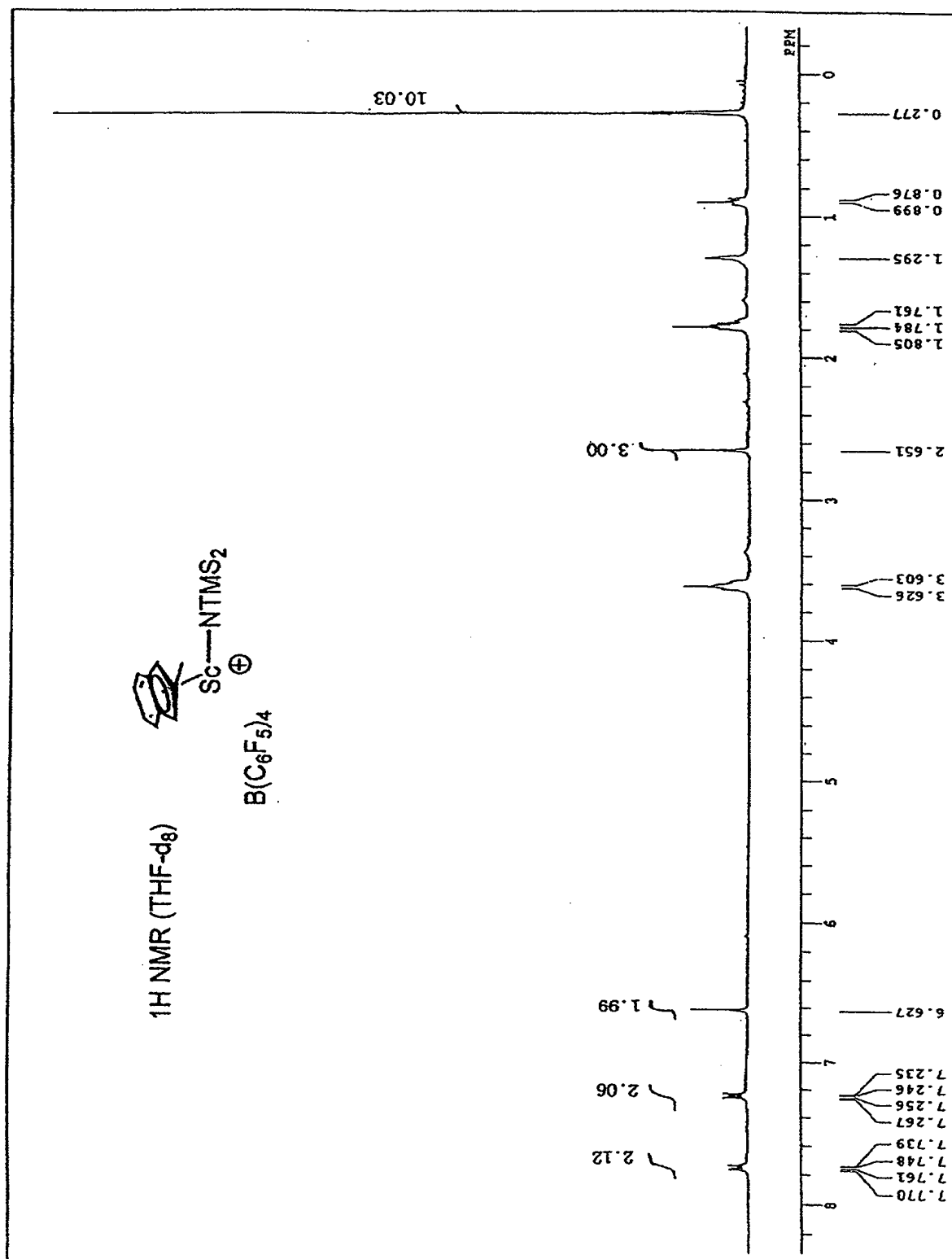


Fig.2

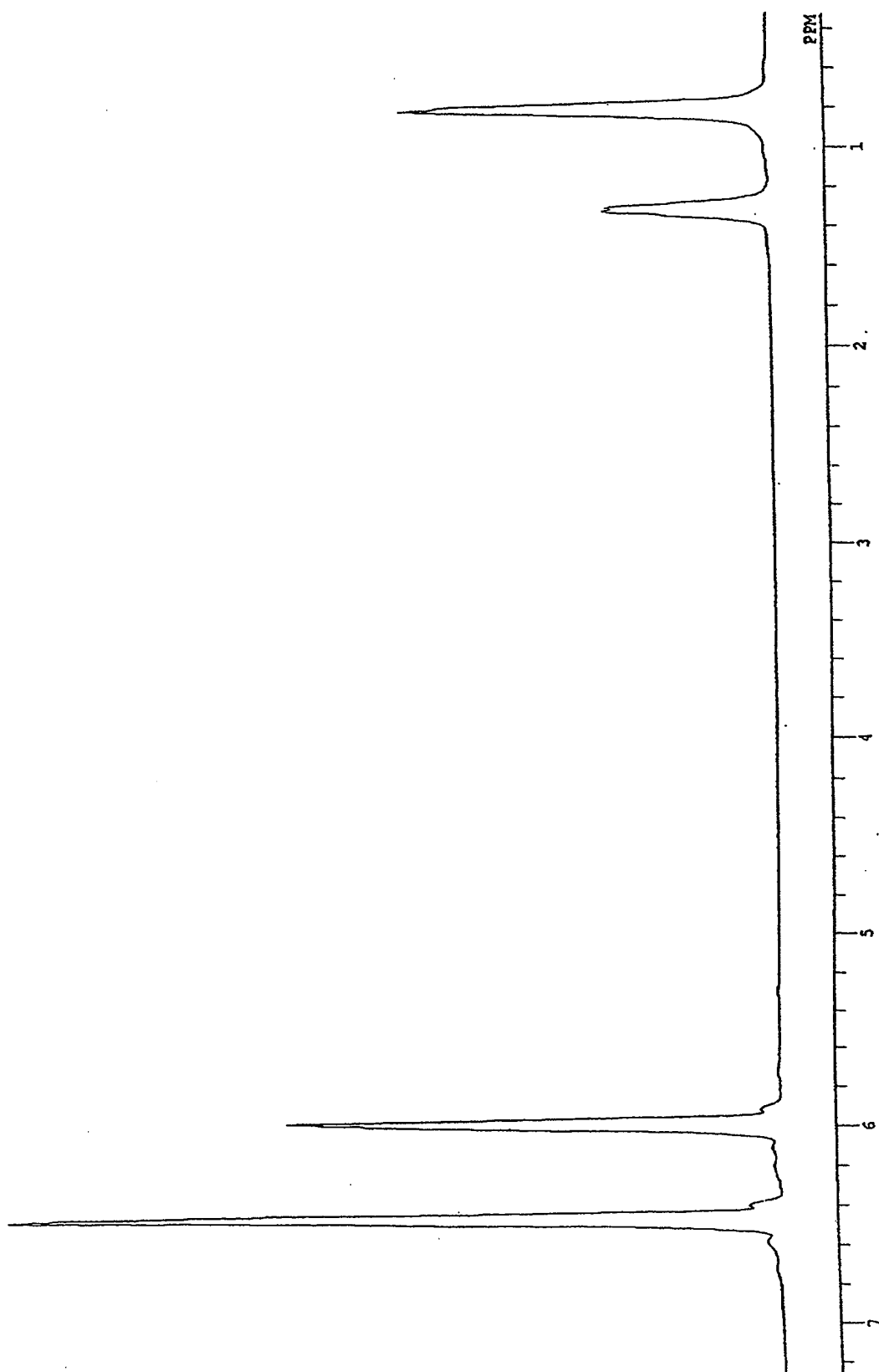


Fig.3

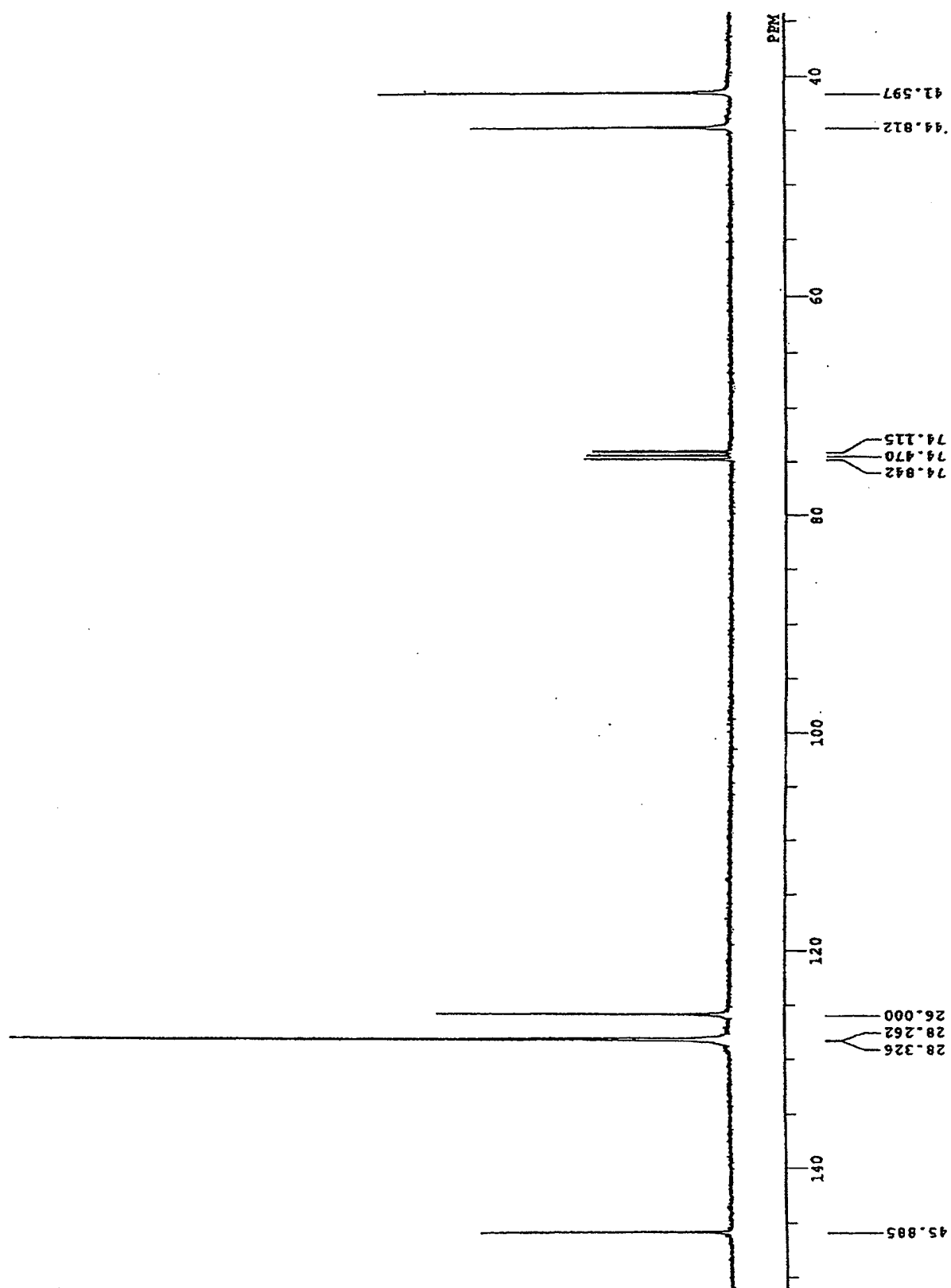


Fig.4

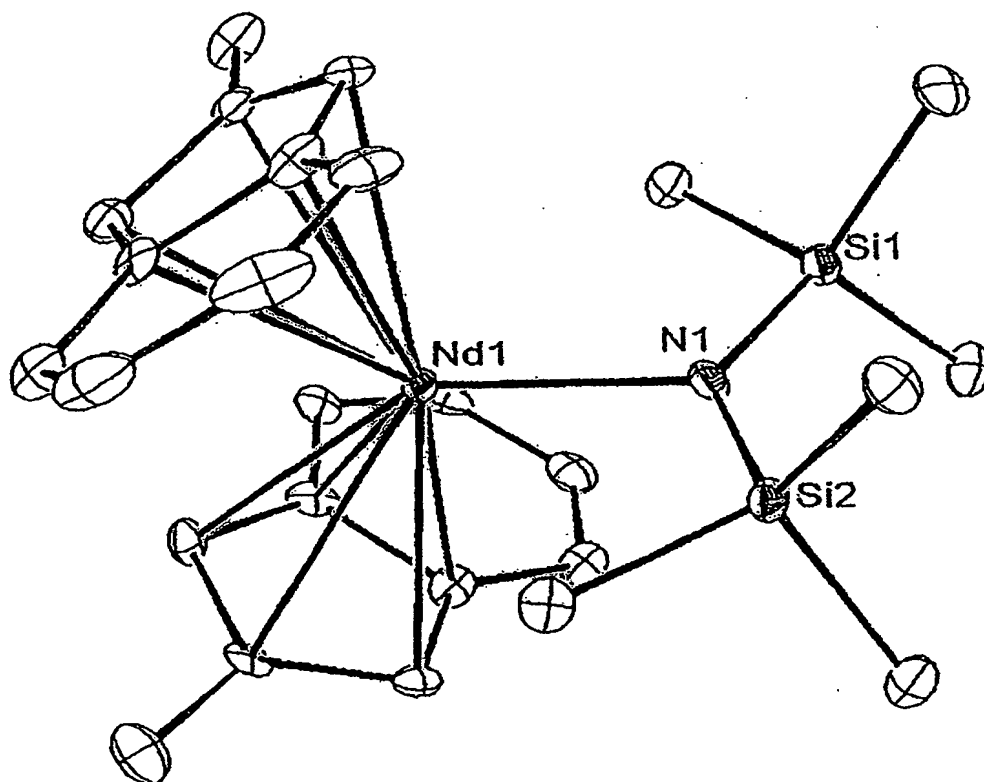


Fig.5

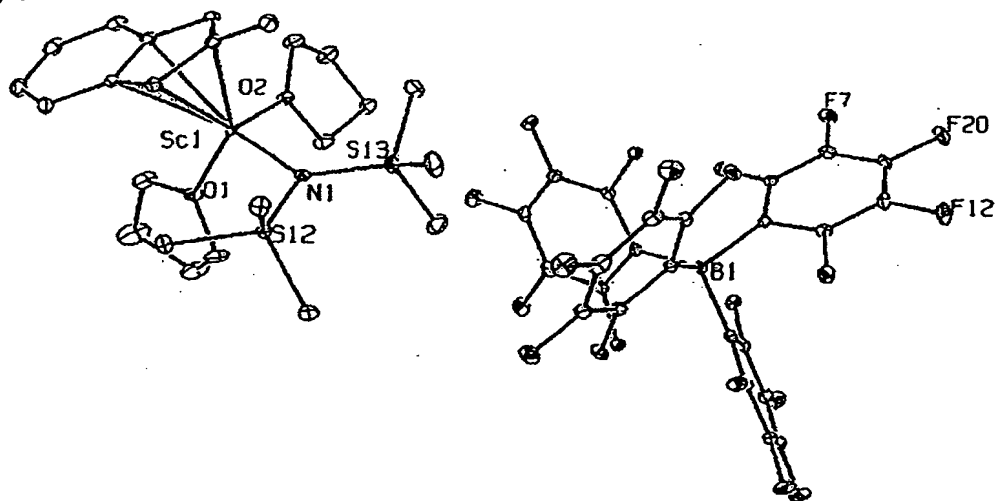


Fig.6

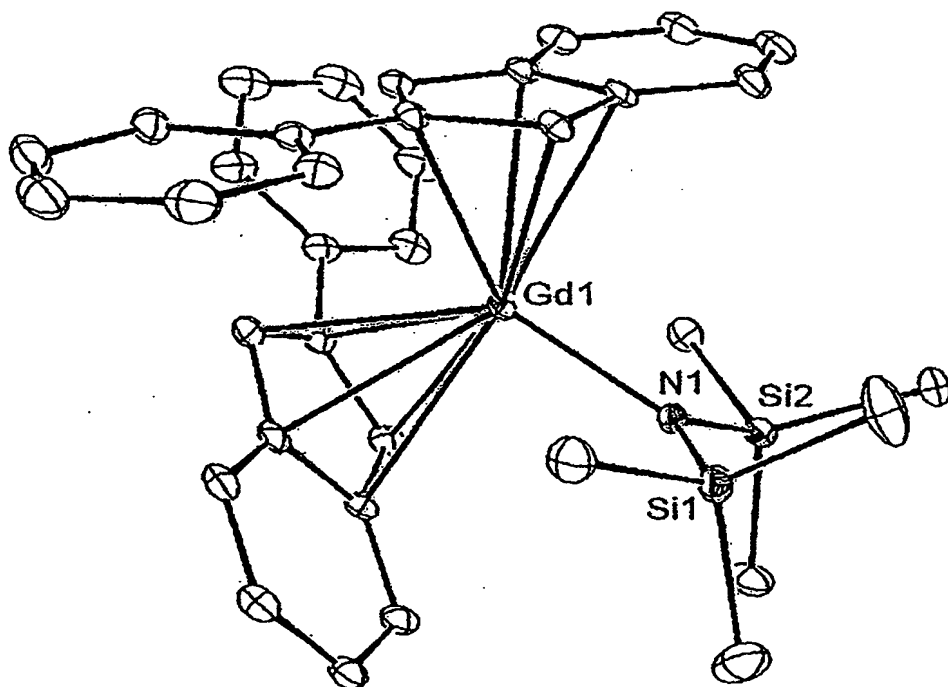


Fig.7

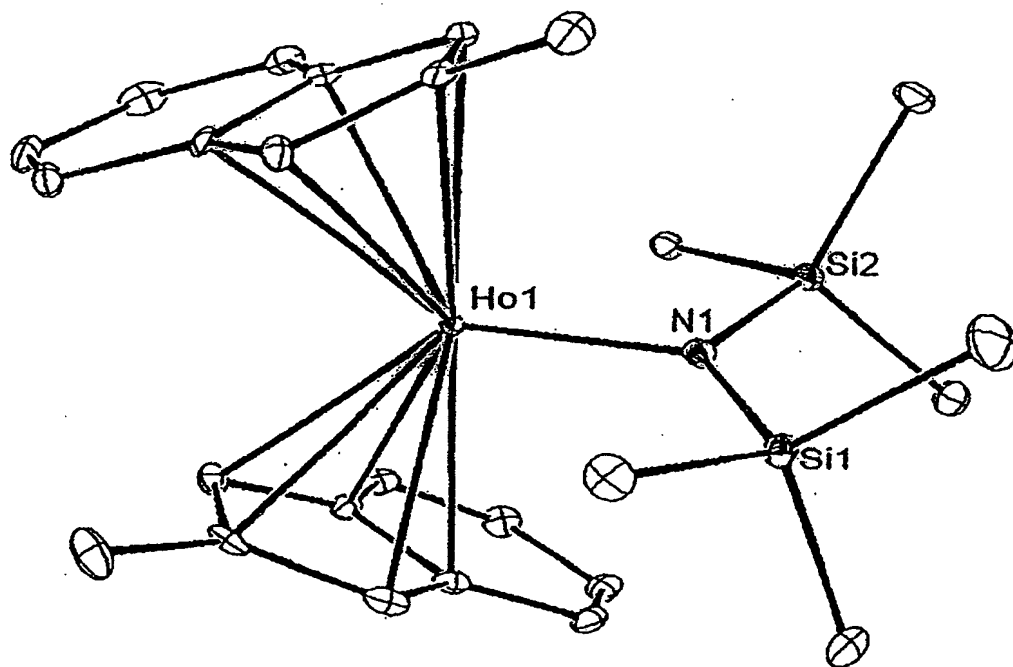


Fig.8

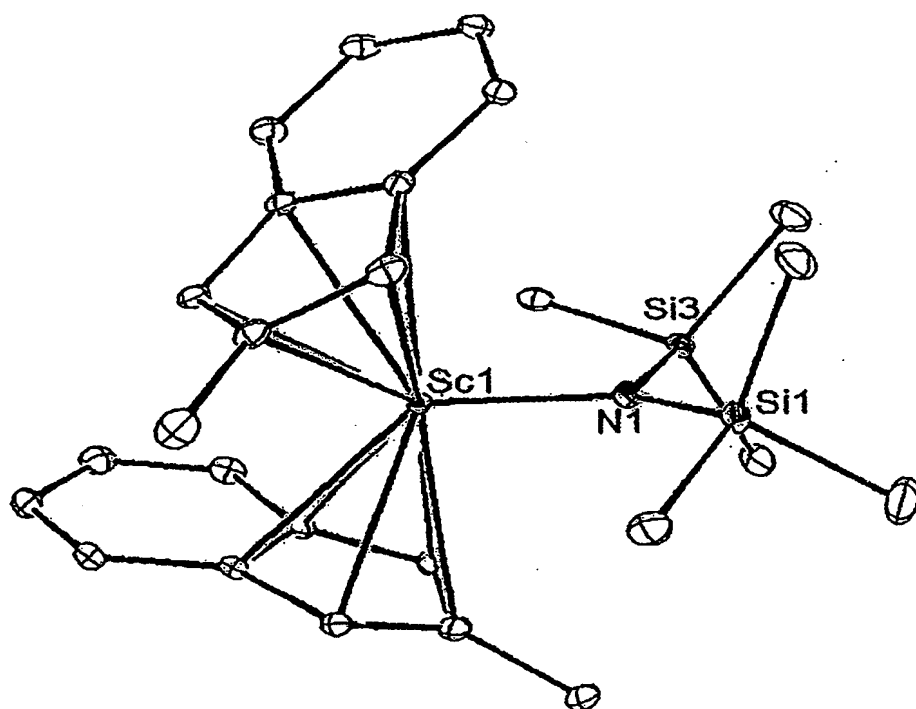


Fig.9

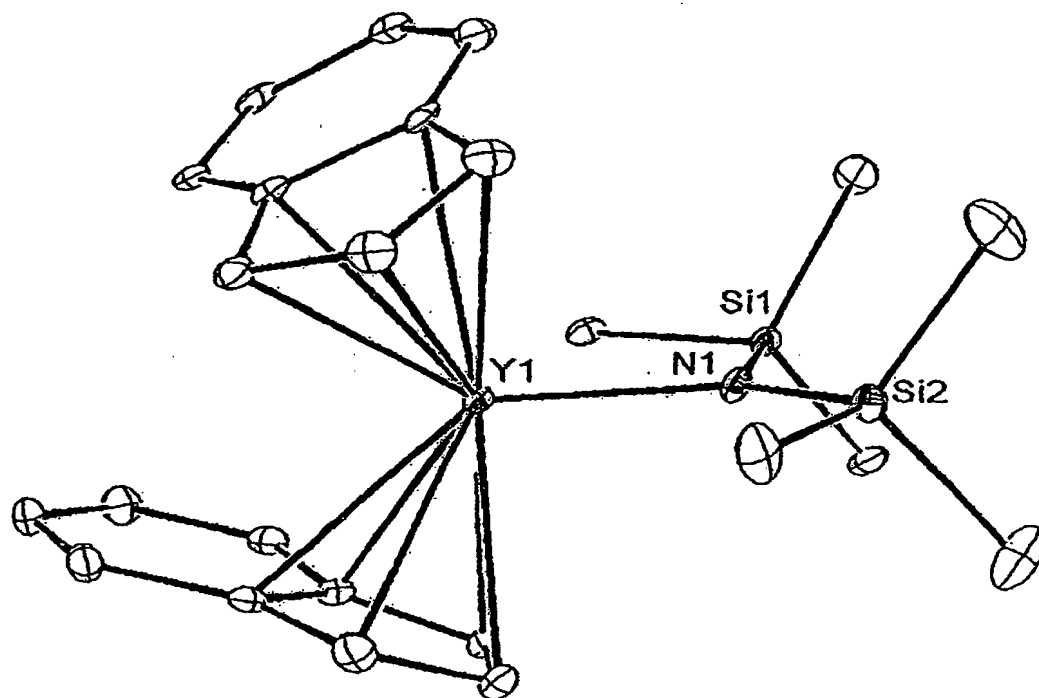


Fig.10

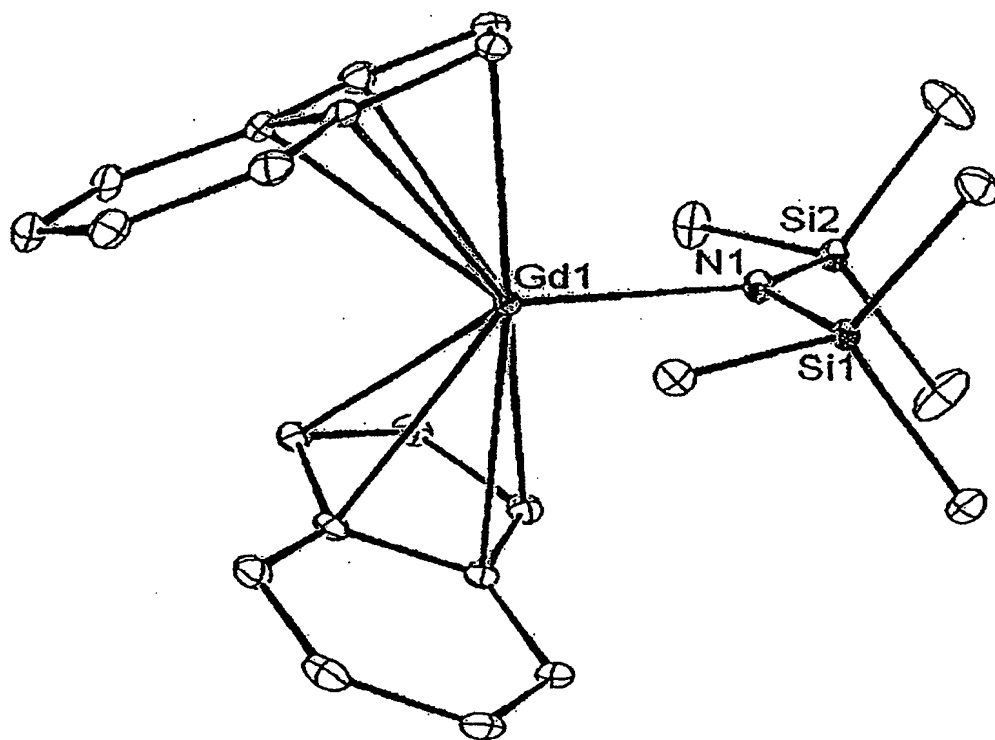


Fig.11

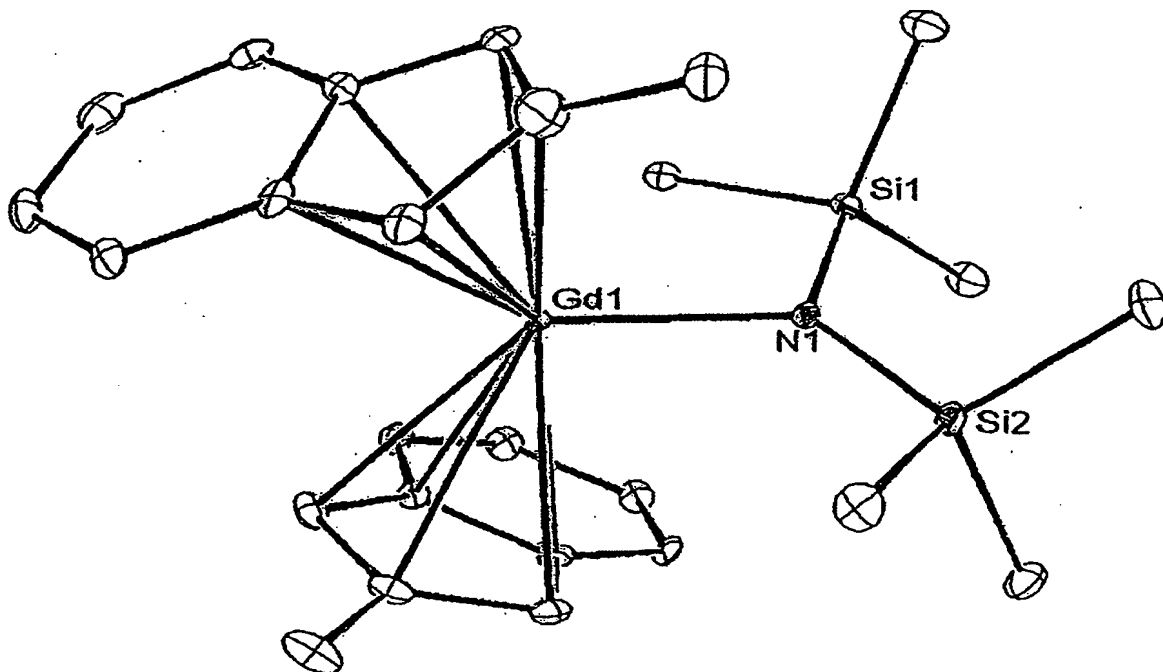


Fig.12

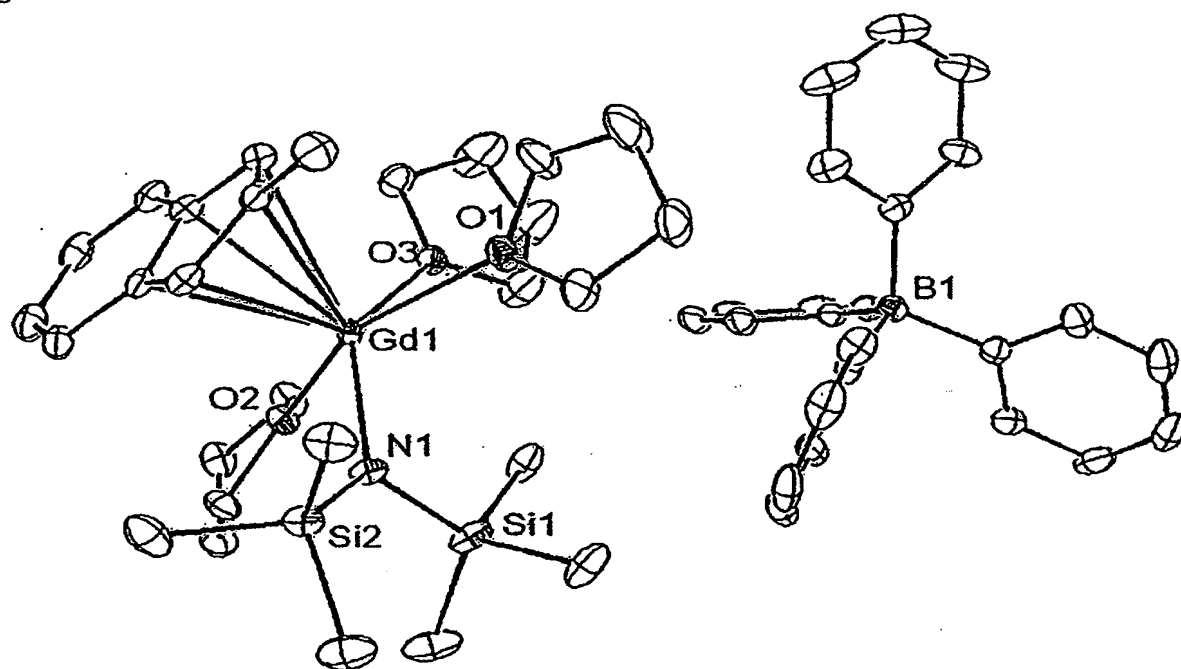


Fig.13

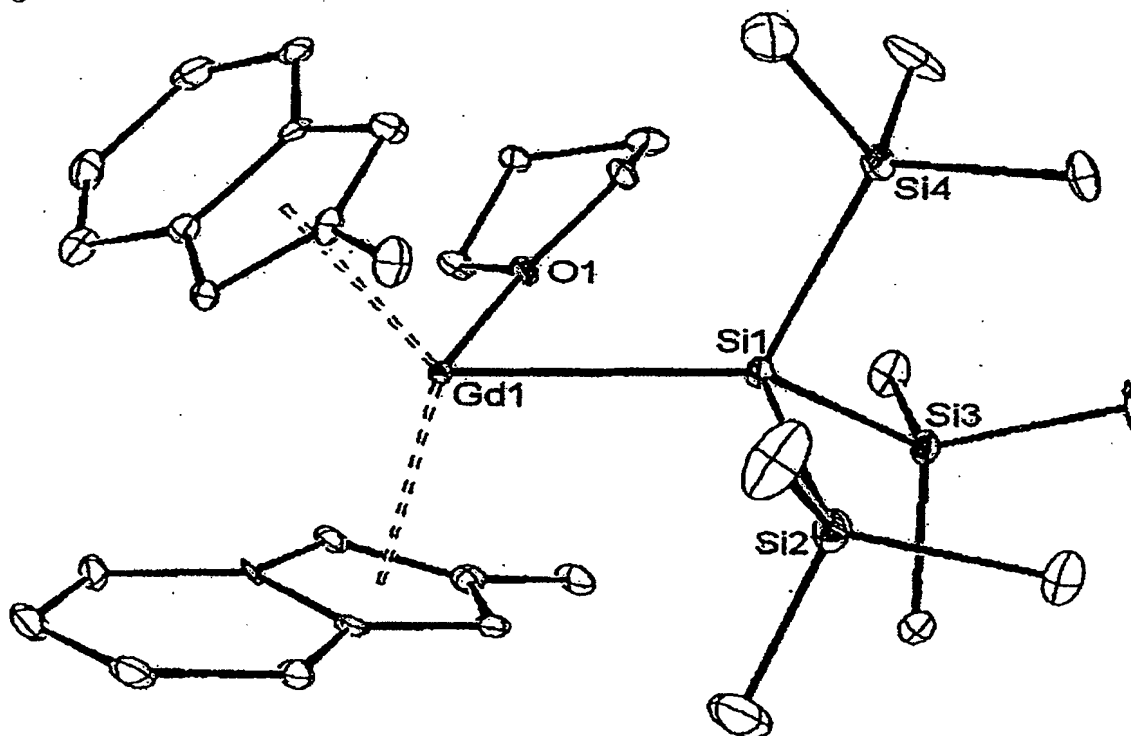


Fig.14

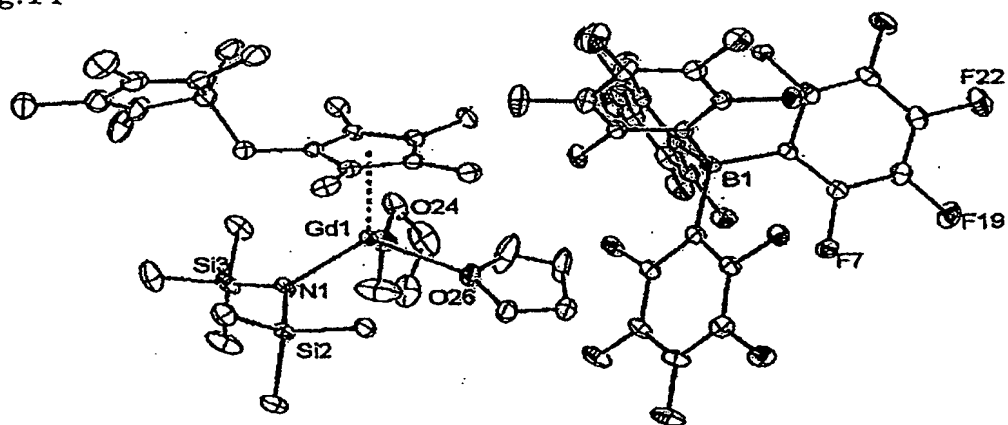


Fig.15

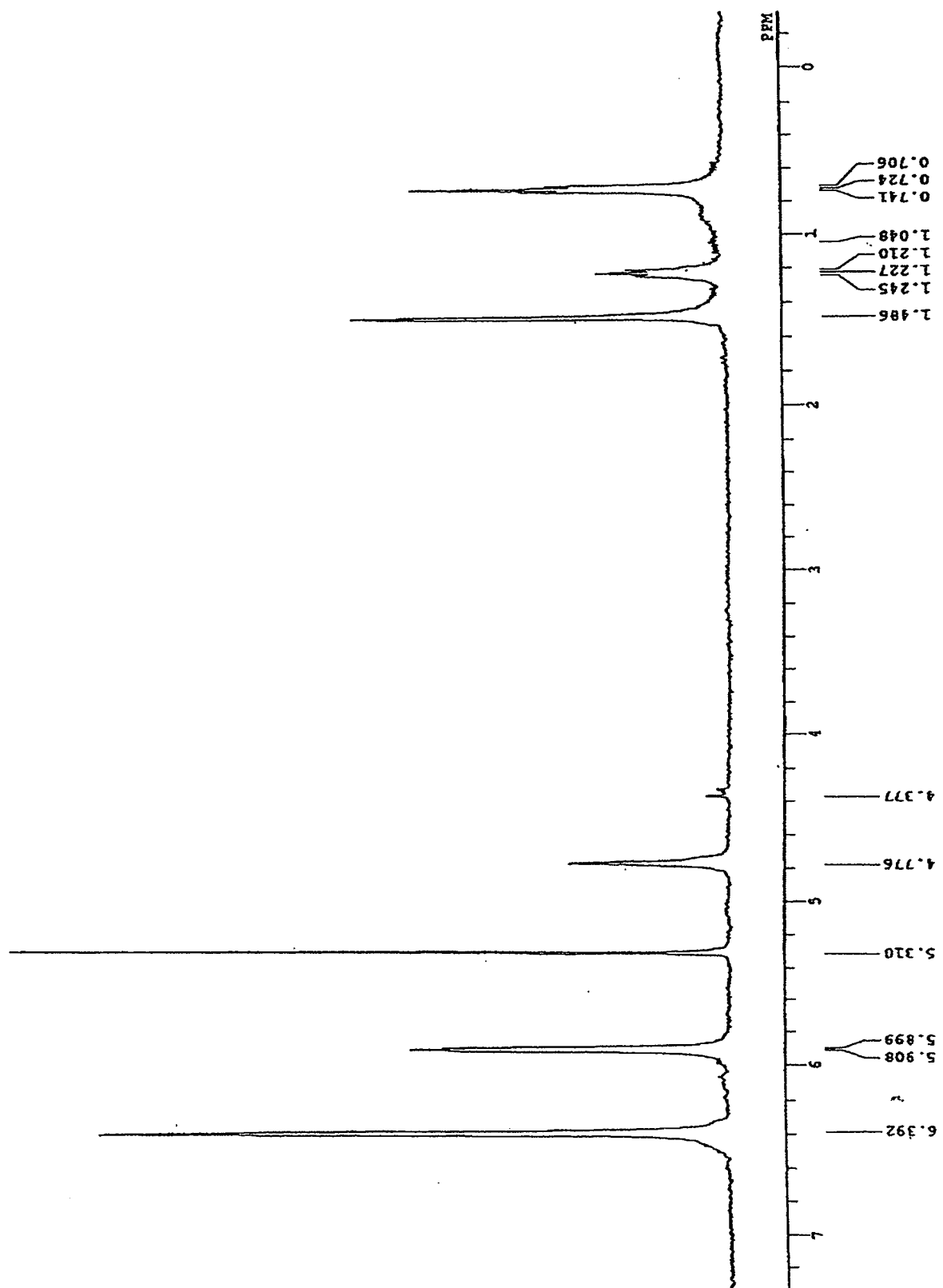


Fig.16

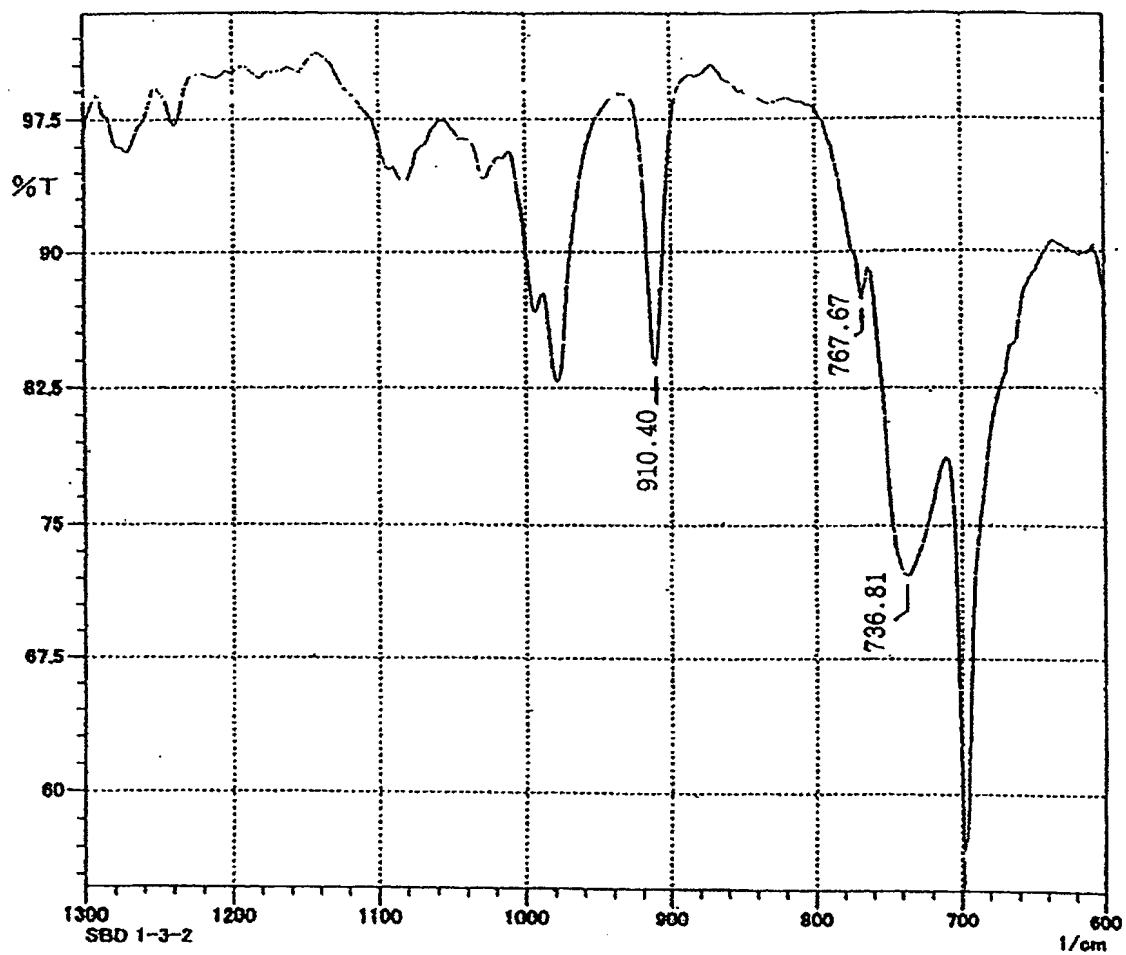
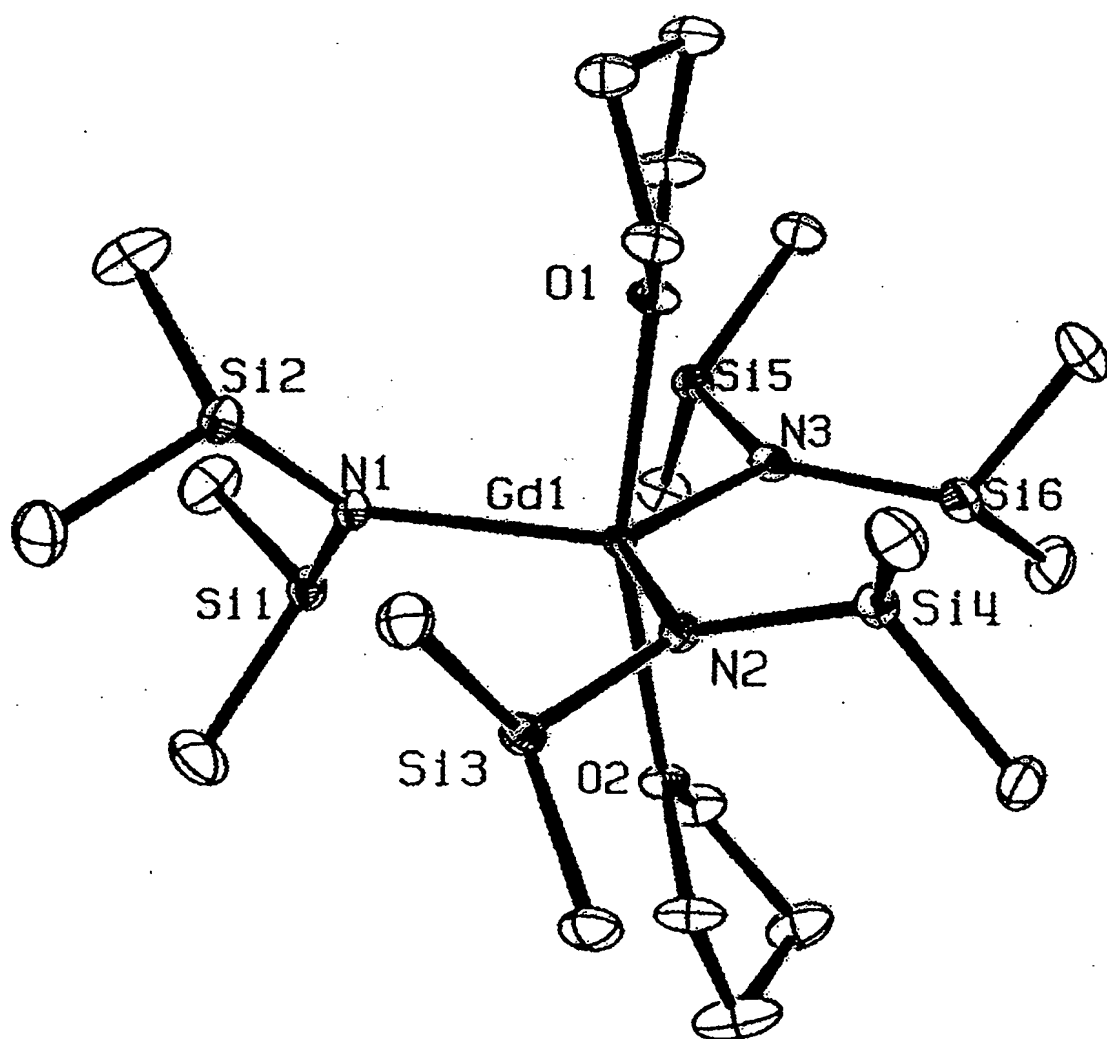


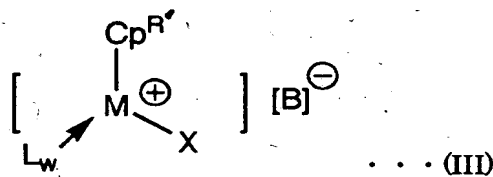
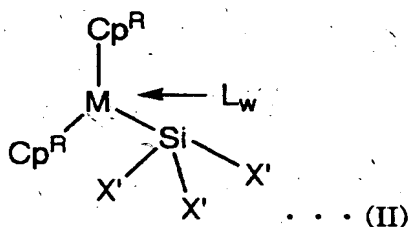
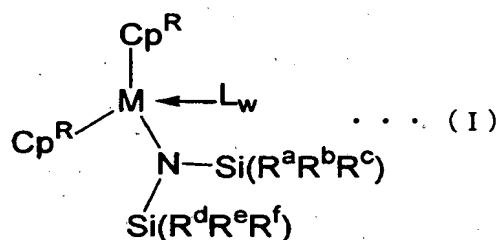
Fig.17



RESUMO

“COMPLEXO DE METALOCENO, COMPLEXO DE CÁTIOS DE
SEMI-METALOCENO, COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR DE
POLIMERIZAÇÃO, E, MÉTODOS DE PRODUZIR UM POLÍMERO DE
ADICÃO, E DE PRODUZIR UM COMPLEXO DE CÁTIOS DE SEMI-
METALOCENO”

São apresentados um complexo de metalloceno representado
pelas fórmula gerais (I), (II) ou (III),



e uma composição de catalisador de polimerização contendo
um tal complexo de metalloceno. Nas fórmulas (I), (II) e (III), M representa
um elemento lantanóide, escândio ou ítrio; Cp^{R} 's independentemente
representa uma indenila não substituída ou substituída; $\text{Cp}^{\text{R}'}$ representa uma
ciclopentadienila não substituída ou substituída, indenila ou fluorenila; R^{a} a R^{f}
independentemente representam um hidrogênio ou um grupo alquila tendo 1 a
3 átomos de carbono; X e X' respectivamente representam um átomo de
hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de alcóxido, um grupo de

tiolato, um grupo de amida, um grupo de silila ou um grupo de hidrocarboneto tendo 1 a 20 átomos de carbono; L representa uma base de Lewis neutra, w representa um número inteiro de 0 a 3; e $[B]^-$ representa um ânion não coordenado.