



(51) МПК

*C07F 17/00* (2006.01)*C08F 10/00* (2006.01)*C08F 4/64* (2006.01)*C08F 4/6592* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: 2006124537/04, 06.12.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.12.2004(30) Конвенционный приоритет:  
10.12.2003 DE 10358082.4  
03.02.2004 US 60/541,668

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2008

(45) Опубликовано: 27.07.2009 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 99/52950 A, 16.09.1999. WO 99/52955 A,  
21.10.1999. WO 99/46270 A, 16.09.1999. RU  
2142466 C1, 10.12.1999.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 10.07.2006(86) Заявка РСТ:  
EP 2004/013827 (06.12.2004)(87) Публикация РСТ:  
WO 2005/058916 (30.06.2005)Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ОКУМУРА Йосикуни (JP),  
НИФАНТЬЕВ Илья Эдуардович (RU),  
ЭЛДЕР Майкл (US),  
ИВЧЕНКО Павел Васильевич (RU),  
БАГРОВ Владимир Владимирович (RU)

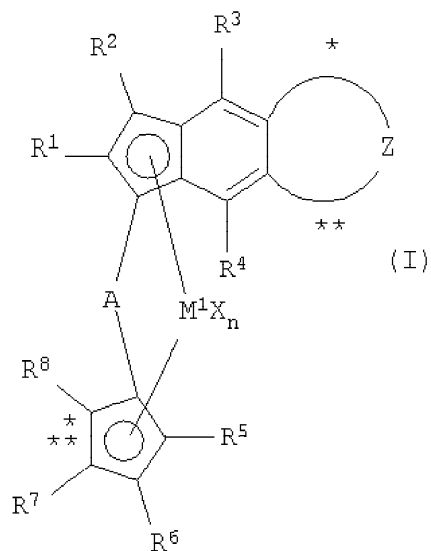
(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)

**(54) МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА,  
БИСЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНАЯ ЛИГАНДНАЯ СИСТЕМА, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ  
СИСТЕМА И ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к  
металлоорганическим соединениям  
переходного металла формулы (I),



где  $M^1$ , X, n, Z,  $R^1$ - $R^8$  и A являются такими, как они определены в формуле изобретения, к бис-циклопентадиенильным лигандным системам, имеющим такую модель замещения,

к каталитическим системам, содержащим, по меньшей мере, одно из металлоорганических соединений переходного металла по настоящему изобретению, к способу получения полиолефинов полимеризацией или сополимеризацией, по меньшей мере, одного олефина в присутствии одной из каталитических систем настоящего изобретения, к применению бисциклопентадиенильных лигандных систем настоящего изобретения для получения металлоорганических соединений переходного металла и к способу получения металлоорганических соединений переходного металла с использованием бисциклопентадиенильных лигандных систем. Технический результат - получение этилен-пропиленовых сополимеров, имеющих высокие молекулярные массы, повышение ударпрочности пропиленовых полимеров. 6 н. 4 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C07F* 17/00 (2006.01)*C08F* 10/00 (2006.01)*C08F* 4/64 (2006.01)*C08F* 4/6592 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006124537/04, 06.12.2004**(24) Effective date for property rights:  
**06.12.2004**(30) Priority:  
**10.12.2003 DE 10358082.4**  
**03.02.2004 US 60/541,668**(43) Application published: **20.01.2008**(45) Date of publication: **27.07.2009 Bull. 21**(85) Commencement of national phase: **10.07.2006**(86) PCT application:  
**EP 2004/013827 (06.12.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2005/058916 (30.06.2005)**Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO**  
**"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",**  
**pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**OKUMURA Josikuni (JP),**  
**NIFANT'EV Il'ja Ehduardovich (RU),**  
**EhLDER Majkl (US),**  
**IVChENKO Pavel Vasil'evich (RU),**  
**BAGROV Vladimir Vladimirovich (RU)**

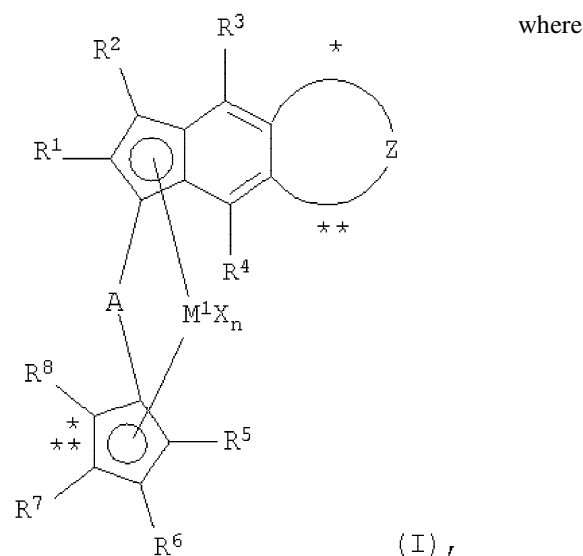
(73) Proprietor(s):

**BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)****(54) METAL-ORGANIC COMPOUND OF TRANSITIVE METAL, BISCYCLOPENTADIENYL LIGAND SYSTEM, CATALYST SYSTEM AND OBTAINING OF POLYOLEFINS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to metal-organic compounds of transitive metal of formula (I)

 $M^1$ , X, n, Z,  $R^1$  -  $R^8$  and A are such as they are

determined in invention formula, to biscyclopentadienyl ligand systems, which have such substitution model, to catalyst systems, containing at least one of metal-organic compounds of transitive metal of claimed invention, to method of obtaining polyolefins by polymerisation or co-polymerisation of, at least, one olefin in presence of one of catalyst systems of claimed invention, to application of biscyclopentadienyl ligand systems of claimed

invention for obtaining metal-organic compounds of transitive metal and to method of obtaining metal-organic compounds of transitive method using biscyclopentadienyl ligand systems.

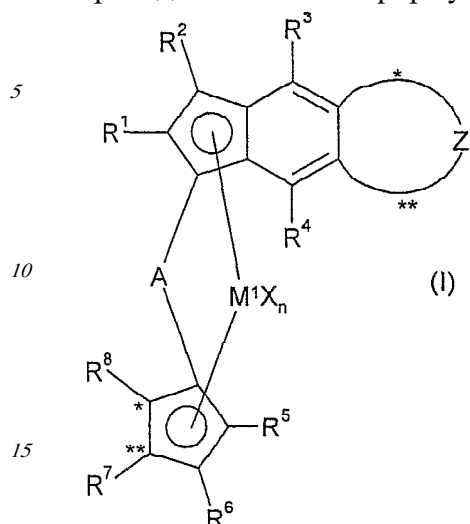
EFFECT: obtaining ethylene-propylene copolymers, which have high molecular weights, increase of impact resistance of propylene polymers.

10 cl, 3 tbl, 7 ex

R U 2 3 6 2 7 7 9 C 2

R U 2 3 6 2 7 7 9 C 2

Настоящее изобретение относится к металлоорганическим соединениям переходного металла формулы (I):



где

$M^1$  представляет собой элемент группы 3, 4, 5 или 6

Периодической системы элементов или группы лантанидов;

радикалы X являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой органический или неорганический радикал, причем два X-радикала способны соединяться друг с другом;

n представляет собой натуральное число от 1 до 4;

Z представляет собой двухвалентную органическую группу, которая имеет от 1 до 40 атомов углерода и вместе с двумя углеродными атомами индентильной системы образует насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную кольцевую систему, имеющую размер кольца от 4 до 12 атомов, где Z в кольцевой системе, конденсированной с индентильной системой, может также содержать один или несколько одинаковых или различных гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из Si, Ge, N, P, O, S, Se и Te;

$R^1$  представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода;

$R^2$  представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода;

$R^3$  представляет собой водород, галоген или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода;

$R^4$  представляет собой водород, галоген или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода;

$R^5$  представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода;

$R^6$  представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода;

$R^7$  и  $R^8$  являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, или  $R^7$  и  $R^8$  вместе с атомами, соединяющими их, образуют моноциклическую или полициклическую, замещенную или незамещенную кольцевую систему, которая имеет от 1 до 40 атомов углерода и может также содержать гетероатомы, выбранные из

группы, состоящей из элементов Si, Ge, N, P, O, S, Se и Te;

А представляет собой мостик, состоящий из двухвалентного атома или двухвалентной группы; и

если  $R^3$  представляет собой водород, тогда  $R^5$  представляет собой органический радикал, который имеет от 3 до 20 атомов углерода и является разветвленным в  $\alpha$ -положении, и  $R^6$  представляет собой водород.

Настоящее изобретение, кроме того, относится к бис-циклопентадиенильным лигандным системам, имеющим такую модель замещения, к каталитическим системам, содержащим, по меньшей мере, одно из металлоорганических соединений переходного металла по настоящему изобретению, к способу получения полиолефинов полимеризацией или сополимеризацией, по меньшей мере, одного олефина в присутствии одной из каталитических систем по настоящему изобретению, к применению бис-циклопентадиенильных лигандных систем настоящего изобретения для получения металлоорганических соединений переходного металла и к способу получения металлоорганических соединений переходного металла с использованием бис-циклопентадиенильных лигандных систем.

В университетах и в промышленности в течение последних 15 лет интенсивно проводятся исследования и разработки по использованию металлоорганических соединений переходного металла, в частности металлоценов, в качестве каталитических компонентов для полимеризации и сополимеризации олефинов с целью получения полиолефинов с заданными свойствами. Сейчас как этиленсодержащие полиолефины, получаемые с помощью металлоценовых каталитических систем, так и, в частности, пропиленсодержащие полиолефины, получаемые с помощью металлоценовых каталитических систем, представляют динамически растущий сектор рынка.

Получение сополимеров пропилена и этилена, которые используются, например, в качестве каучуковой фазы в получении ударопрочных полимеров пропилена, имеет проблему в том, что молекулярные массы сополимеров пропилена и этилена, которые могут быть достигнуты с использованием известных металлоценовых катализаторов, значительно меньше молекулярных масс изотактических гомополимеров пропилена.

EP-A-776913 описывает получение высокомолекулярных сополимеров пропилена и этилена с использованием специфически замещенных  $C_2$ -симметричных бисинденильных металлоценов.

EP-A-834519 описывает каталитические системы, содержащие  $C_1$ -симметричные бисинденильные металлоцены, которые являются подходящими для гомополимеризации пропилена и получения гомополимеров пропилена, имеющих высокие температуры плавления.

WO 01/48034 описывает каталитические системы, которые благодаря специфически замещенным металлоценам способны давать как сополимеры пропилена и этилена в качестве каучуковой фазы, имеющие достаточную молекулярную массу, так и гомополимеры пропилена, имеющие достаточно высокую температуру плавления для достаточно высокой жесткости матрицы. WO 03/045551 описывает каталитические системы, которые имеют дополнительно улучшенный профиль характеристик относительно вышеописанных требований.

Несмотря на достигнутый в настоящее время прогресс, сохраняется необходимость нахождения новых металлоценовых каталитических систем, которые могут дать улучшение в комбинации высокой молекулярной массы каучуковой фазы и жесткости матрицы. Другим аспектом является экономическая доступность каталитических

компонентов.

Целью настоящего изобретения является нахождение металлоорганических соединений переходного металла, которые при использовании в качестве каталитических компонентов способны дать дополнительное улучшение молекулярной массы сополимеров пропилена и этилена, полученных в результате полимеризации, по сравнению с известными металлоценами, и в то же самое время способны увеличить или, по меньшей мере, сохранить желаемую жесткость гомополимера пропилена. Кроме того, металлоорганические соединения переходного металла должны получаться экономичным способом.

Авторами изобретения установлено, что указанная цель достигается при использовании металлоорганических соединений переходного металла формулы (I), описанной вначале.

$M^1$  представляет собой элемент группы 3, 4, 5 или 6 Периодической системы элементов или группы лантанидов, например титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден или вольфрам, предпочтительно титан, цирконий, гафний, в частности предпочтительно цирконий или гафний, и особенно предпочтительно цирконий.

Радикалы X являются одинаковыми или различными, предпочтительно одинаковыми, и каждый представляет собой органический или неорганический радикал, причем два X-радикала могут также соединяться друг с другом. X представляет собой, предпочтительно, галоген, например, фтор, хлор, бром, иод, предпочтительно хлор, водород,  $C_1-C_{20}$ -, предпочтительно  $C_1-C_4$ -алкил, в частности метил,  $C_2-C_{20}$ -, предпочтительно  $C_2-C_4$ -алкенил,  $C_6-C_{22}$ -, предпочтительно  $C_6-C_{10}$ -арил-, алкиларил- или арилалкил-группу, имеющую от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильном радикале и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильном радикале,  $-OR^{13}$  или  $-NR^{13}R^{14}$ , предпочтительно  $-OR^{13}$ , где два радикала X, предпочтительно два радикала  $-OR^{13}$  также могут быть соединены друг с другом. Также для двух радикалов X возможно образование замещенного или незамещенного диенового лиганда, в частности 1,3-диенового лиганда. Радикалы  $R^{13}$  и  $R^{14}$ , каждый, представляют собой  $C_1-C_{10}$ -, предпочтительно  $C_1-C_4$ -алкил,  $C_6-C_{15}$ -, предпочтительно  $C_6-C_{10}$ -арил, алкиларил, арилалкил, фторалкил или фторарил, каждый имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода в алкильном радикале и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильном радикале.

Если не ограничено дополнительно, алкил представляет собой линейный, разветвленный или циклический радикал, такой как метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, циклопентил, н-гексил, циклогексил, н-гептил или н-октил.

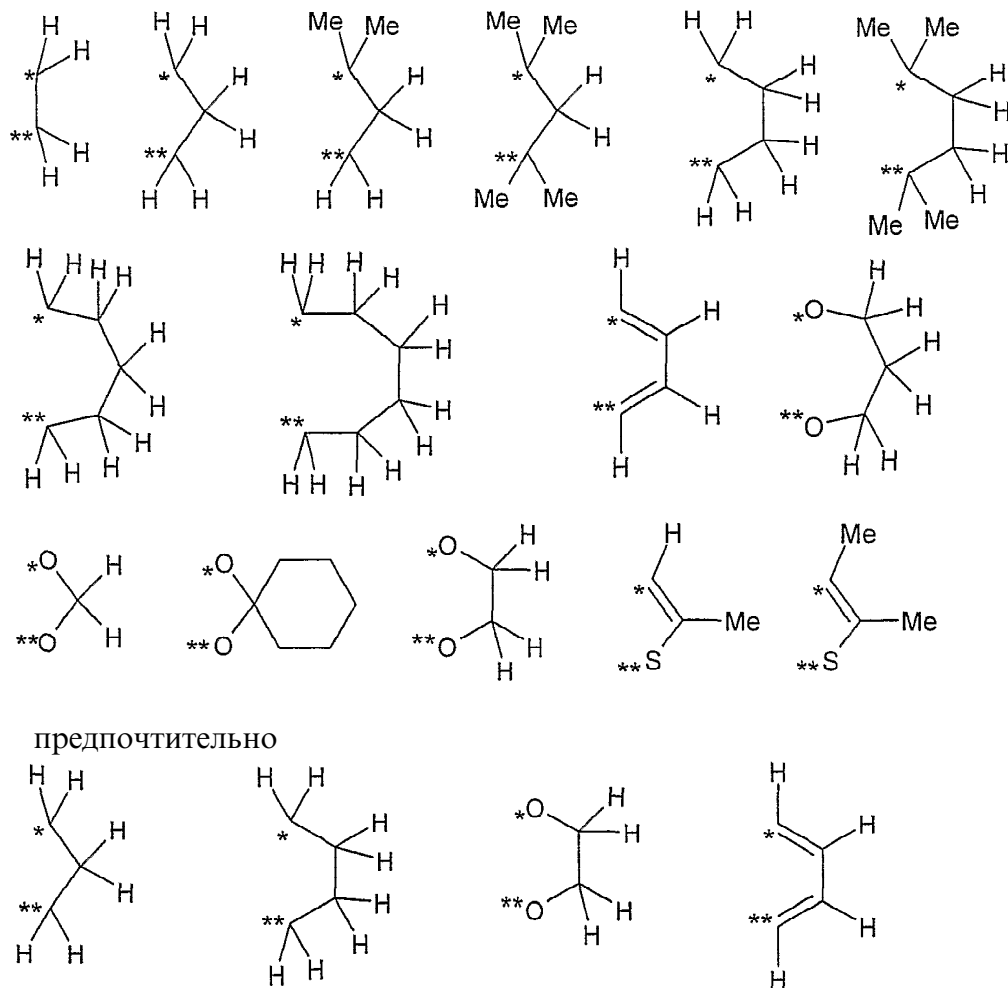
Индекс n представляет собой натуральное число от 1 до 4, которое часто равно состоянию окисления  $M^1$  минус 2. В случае элементов группы 4 Периодической системы элементов n равно, предпочтительно, 2.

Z представляет собой двухвалентную органическую группу, которая имеет от 1 до 40 атомов углерода и вместе с двумя углеродными атомами индентильной системы образует насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную кольцевую систему, имеющую размер кольца от 4 до 12, предпочтительно от 4 до 8, в частности предпочтительно от 4 до 6, особенно предпочтительно 5 или 6, атомов,

где Z в кольцевой системе, конденсированной с инденильной системой, может также содержать один или несколько, предпочтительно 1 или 2, одинаковых или различных гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из Si, Ge, N, P, O, S, Se и Te, предпочтительно Si, Ge, N, O и S, в частности, O и S.

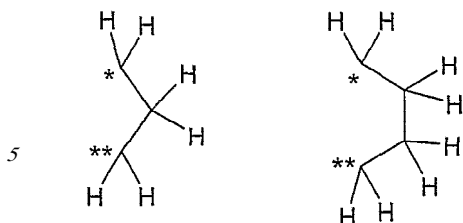
Z представляет собой, предпочтительно  $-(C(R^a R^b))_k-$ ,  $-O-(C(R^a R^b))_j-O-$ ,  $-C(R^a)=C(R^a)-C(R^a)=C(R^a)-$  или  $-C(R^a)=C(R^a)-S-$ , где как радикалы  $R^a$ , так и радикалы  $R^b$  независимо друг от друга являются одинаковыми или различными, и каждый из  $R^a$  и  $R^b$  представляет собой водород, галоген или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, или два радикала  $R^a$  и/или  $R^b$  вместе с атомами, соединяющими их, образуют моноциклическую или полициклическую замещенную или незамещенную кольцевую систему, которая имеет от 1 до 30 атомов углерода и может содержать гетероатомы, выбранные из группы, состоящей из элементов Si, Ge, N, P, O, S, Se и Te, в частности, N, O и S, и k представляет собой натуральное число от 2 до 6, предпочтительно 3 или 4, в частности 3, и j представляет собой натуральное число от 1 до 4, предпочтительно 1 или 2, в частности 2. Радикалы  $R^a$  и  $R^b$  каждый предпочтительно представляют собой водород,  $C_1-C_{10}-$ , в частности  $C_1-C_4$ -алкильный радикал, или замещенный или незамещенный  $C_6-C_{14}$ -арильный радикал.

Предпочтительными примерами Z являются:



предпочтительно

в частности



$R^1$  представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, например  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_1$ - $C_{10}$ -фторалкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_6$ - $C_{10}$ -фторарил, арилалкил, арилалкенил или алкиларил, имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части, или  $C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один гетероатом, выбранный из группы, состоящей из элементов O, N, S, P и Se, в частности O, N и S, где гетероароматический радикал может быть замещен другими радикалами  $R^{15}$ , где  $R^{15}$  представляет собой органический радикал, который имеет от 1 до 20 атомов углерода и определяется, в частности, подобно  $R^{13}$ , и множество радикалов  $R^{15}$  могут быть одинаковыми или различными.  $R^1$ , предпочтительно, представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40, предпочтительно от 1 до 20, атомов углерода, и являющийся неразветвленным в  $\alpha$ -положении, где органический радикал, который является неразветвленным в  $\alpha$ -положении, определяется как радикал, в котором  $\alpha$ -атом, по которому осуществляется связь радикала, соединен не более чем с одним атомом, иным чем водород. Соединительным  $\alpha$ -атомом органического радикала, который является неразветвленным в  $\alpha$ -положении, является, предпочтительно, углеродный атом.  $R^1$  представляет собой, особенно предпочтительно, неразветвленный  $C_1$ - $C_{20}$ -, предпочтительно  $C_1$ - $C_{10}$ -н-алкильный радикал,  $C_2$ - $C_{20}$ -, предпочтительно,  $C_2$ - $C_8$ -алкенильный радикал, или арилалкильный радикал, имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части. Примерами особенно предпочтительных радикалов  $R^1$  являются водород, метил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, бензил и 2-фенилэтил, в частности метил, этил, н-пропил и н-гексил.

$R^2$  представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, например,  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_1$ - $C_{10}$ -фторалкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_6$ - $C_{10}$ -фторарил, арилалкил, арилалкенил или алкиларил, каждый имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части, или  $C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один гетероатом, выбранный из группы, состоящей из элементов O, N, S, P и Se, в частности O, N и S, где гетероароматический радикал может быть замещен другими радикалами  $R^{15}$ , где  $R^{15}$  представляет собой органический радикал, который имеет от 1 до 20 атомов углерода и определяется, в частности, подобно  $R^{13}$ , и множество радикалов  $R^{15}$  могут быть одинаковыми или различными.  $R^2$  представляет собой, предпочтительно, водород.

$R^3$  представляет собой водород, галоген или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, предпочтительно, галоген, например фтор, хлор, бром или

иод, или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, например,

$C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_1$ - $C_{10}$ -фторалкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_6$ - $C_{10}$ -фторарил, арилалкил, арилалкенил или алкиларил, каждый имеющий от 1 до 10,

предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22,

предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части, или

$C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один

гетероатом, выбранный из группы, состоящей из элементов O, N, S, P и Se, в

частности O, N и S, где гетероароматический радикал может быть замещен другими

радикалами  $R^{15}$ , где  $R^{15}$  представляет собой органический радикал, который имеет

от 1 до 20 атомов углерода и определяется, в частности, подобно  $R^{13}$ , и множество

радикалов  $R^{15}$  могут быть одинаковыми или различными.  $R^3$ , предпочтительно,

представляет собой замещенный или незамещенный  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный радикал или

$C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один

гетероатом, выбранный из группы, состоящей из элементов O, N, S и P, в частности O,

N и S, или радикал  $R^3$  представляет собой  $C_1$ - $C_{40}$ -, предпочтительно  $C_3$ - $C_{20}$ -алкильный

радикал, например, изопропил, циклобутил, 1-метилпропил, 1-метилбутил,

1-этилбутил, 1-метилпентил, циклопентил, циклогексил или трет-бутил, в частности

изопропил.

Радикал  $R^3$  представляет собой, особенно предпочтительно, замещенный или незамещенный  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный радикал или алкиларильный радикал, имеющий от 1

до 10, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22,

предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части, причем радикалы

способны также галогенироваться. Примерами особенно предпочтительных

радикалов  $R^3$  являются фенил, 2-толил, 3-толил, 4-толил, 2,3-диметилфенил,

2,4-диметилфенил, 2,5-диметилфенил, 2,6-диметилфенил, 3,4-диметилфенил,

3,5-диметилфенил, 3,5-ди(трет-бутил)фенил, 2,4,6-триметилфенил,

2,3,4-триметилфенил, 1-нафтил, 2-нафтил, фенантренил, пара-изопропилфенил,

пара-трет-бутилфенил, пара-втор-бутилфенил, пара-циклогексилфенил и

пара-триметилсилилфенил, в частности, фенил, 1-нафтил, 3,5-диметилфенил и

пара-трет-бутилфенил.

$R^4$  представляет собой водород, галоген, например фтор, хлор, бром или иод, в частности фтор, или органический радикал, имеющий от 1 до 10 атомов углерода,

например  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_1$ - $C_{10}$ -фторалкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,

$C_6$ - $C_{10}$ -фторарил, арилалкил, арилалкенил или алкиларил, каждый имеющий от 1

до 10, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22,

предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части, или

$C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один

гетероатом, выбранный из группы, состоящей из элементов O, N, S, P и Se, в

частности O, N и S, где гетероароматический радикал может быть замещен другими

радикалами  $R^{15}$ , где  $R^{15}$  представляет собой органический радикал, который имеет

от 1 до 20 атомов углерода и, в частности, определяется подобно  $R^{13}$ , и множество

радикалов  $R^{15}$  могут быть одинаковыми или различными.  $R^4$  предпочтительно

представляет собой водород, фтор,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил, в частности n-алкил, замещенный

или незамещенный  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный радикал или  $C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический

радикал, содержащий, по меньшей мере, один гетероатом, выбранный из группы,

состоящей из элементов O, N, S и P, в частности O, N и S.  $R^4$  представляет собой, особенно предпочтительно, водород,  $C_1-C_6$ -н-алкил или замещенный или незамещенный  $C_6-C_{40}$ -арильный радикал. Примерами особенно предпочтительных

радикалов  $R^4$  являются водород, метил, этил, изопропил, н-бутил, н-гексил, циклогексил, фенил, 2-толил, 3-толил, 4-толил, 2,3-диметилфенил, 2,4-диметилфенил, 2,5-диметилфенил, 2,6-диметилфенил, 3,4-диметилфенил, 3,5-диметилфенил, 3,5-ди(трет-бутил)фенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,3,4-триметилфенил, 1-нафтил, 2-нафтил, фенантренил, пара-изопропилфенил, пара-трет-бутилфенил, пара-втор-бутилфенил, пара-циклогексилфенил или пара-триметилсилилфенил. Особое предпочтение отдается, когда  $R^4$  представляет собой водород.

$R^5$  представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, предпочтительно, органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, например,  $C_1-C_{40}$ -алкил,  $C_1-C_{10}$ -фторалкил,  $C_2-C_{40}$ -алкенил,  $C_6-C_{40}$ -арил,  $C_6-C_{10}$ -фторарил, арилалкил, арилалкенил или алкиларил, каждый имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10 атомов углерода в арильной части, или  $C_2-C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один гетероатом, выбранный из группы, состоящей из элементов O, N, S, P и Se, в частности O, N и S, где гетероароматический радикал может быть замещен другими радикалами  $R^{15}$ , где  $R^{15}$  представляет собой органический радикал, который имеет от 1 до 20 атомов углерода и, в частности определяется подобно  $R^{13}$ , и множество радикалов  $R^{15}$  могут быть одинаковыми или различными.

$R^5$  представляет собой, предпочтительно, органический радикал, который имеет от 3 до 20 атомов углерода и является разветвленным в  $\alpha$ -положении, где органический радикал, который является разветвленным в  $\alpha$ -положении, определяется как радикал, в котором  $\alpha$ -атом, по которому осуществляется связь радикала, несет, по меньшей мере, два непосредственно связанных с ним атома, которые отличаются от водорода, и не более одного непосредственно связанного атома водорода.

Соединительным  $\alpha$ -атомом является, предпочтительно, углеродный атом. Радикал  $R^5$  представляет собой, особенно предпочтительно  $C_3-C_{20}$ -, предпочтительно  $C_3-C_{10}$ -алкил,  $C_3-C_{20}$ -, предпочтительно  $C_3-C_8$ -алкенил,  $C_6-C_{18}$ -, предпочтительно  $C_6-C_{10}$ -арил, алкиларил, арил-алкил или арилалкенил, каждый имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильной части и от 6 до 18, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части,  $C_3-C_{12}$ -, предпочтительно  $C_5-C_8$ -циклоалкил или циклоалкенил, или радикал  $R^5$  представляет собой насыщенный или ненасыщенный гетероцикл, содержащий от 3 до 10 атомов углерода и, по меньшей мере, один гетероатом, выбранный из группы, состоящей из O, N, S, P и Se, предпочтительно O, N и S, где карбоцикл или гетероцикл может быть замещен другими радикалами  $R^{15}$ , где  $R^{15}$  представляет собой органический радикал, который имеет от 1 до 10 атомов углерода и, в частности, определяется подобно  $R^{13}$ , и множество радикалов  $R^{15}$  могут быть одинаковыми или различными.

Примерами предпочтительных радикалов  $R^5$  являются изопропил, циклобутил, 1-метилпропил, 1-метилбутил, 1-этилбутил, 1-метилпентил, циклопентил, циклогексил, трет-бутил, циклопент-2-енил, циклопент-3-енил, циклогекс-2-енил, циклогекс-3-енил,

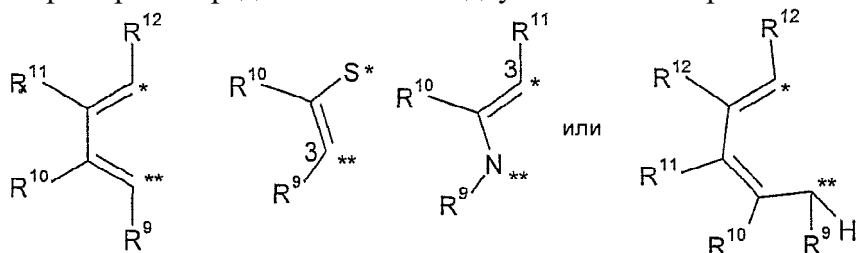
пара-метилциклогексил, дифенилметил, трифенилметил, фенил, 2-толил, 3-толил, 4-толил, 2,6-диметилфенил, 2,4,6-триметилфенил, 1-нафтил, 2-нафтил, фенантрин, тиенил, фурил, метилтиенил, метилфурил, трифторметил и триметилсилил, с особым предпочтением, отдаваемым изопропилу, 1-метилпропилу, 1-метилбутилу, 1-этилбутилу, 1-метилпентилу и циклогексилу, в частности изопропилу и циклогексилу.

$R^6$  представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, например  $C_1$ - $C_{40}$ -алкил,  $C_1$ - $C_{10}$ -фторалкил,  $C_2$ - $C_{40}$ -алкенил,  $C_6$ - $C_{40}$ -арил,  $C_6$ - $C_{10}$ -фторарил, арилалкил, арилалкенил или алкиларил, каждый имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части, или  $C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один гетероатом, выбранный из группы, состоящей из элементов O, N, S, P и Se, в частности O, N и S, где гетероароматический радикал может быть замещен другими радикалами  $R^{15}$ , где  $R^{15}$  представляет собой органический радикал, который имеет от 1 до 20 атомов углерода и, в частности, определяется подобно  $R^{13}$ , и множество радикалов  $R^{15}$  могут быть одинаковыми или различными.  $R^6$  представляет собой, предпочтительно, водород.

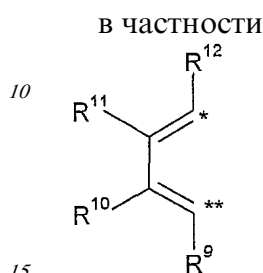
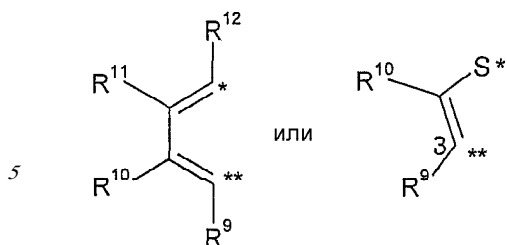
$R^7$  и  $R^8$  являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, например, циклический разветвленный или неразветвленный  $C_1$ - $C_{20}$ -, предпочтительно  $C_1$ - $C_8$ -алкильный радикал,  $C_2$ - $C_{20}$ -, предпочтительно  $C_2$ - $C_8$ -алкенильный радикал,  $C_6$ - $C_{22}$ -, предпочтительно  $C_6$ - $C_{10}$ -арильный радикал, алкиларил или арилалкильный радикал, имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части, или  $R^7$  и  $R^8$  вместе с атомами, соединяющими их, образуют моноциклическую или полициклическую, замещенную или незамещенную кольцевую систему, которая имеет от 1 до 40 атомов углерода и может также содержать гетероатомы, выбранные из группы, состоящей из элементов Si, Ge, N, P, O, S, Se и Te, предпочтительно Si, N, O и S, в частности S и N.

Предпочтение отдается радикалам  $R^7$  и  $R^8$ , образующим вместе двухвалентную органическую группу Т, имеющую от 1 до 40 атомов углерода, где Т вместе с двумя углеродными атомами цикlopентадиенильного кольца образует насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную кольцевую систему, которая, предпочтительно, имеет размер кольца от 5 до 7 атомов, и Т в кольцевой системе, сконденсированной с цикlopентадиенильным кольцом, может также содержать один или несколько одинаковых или различных гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из Si, Ge, N, P, O, S, Se и Te, предпочтительно Si, N, O и S, в частности S и N.

Примерами предпочтительных двухвалентных органических групп Т являются:



предпочтительно



где

$R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  и  $R^{12}$  являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой водород, галоген, такой как фтор, хлор, бром или иод, предпочтительно фтор, или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, например циклический разветвленный или неразветвленный  $C_1$ - $C_{20}$ -, предпочтительно  $C_1$ - $C_8$ -алкильный радикал,  $C_2$ - $C_{20}$ -, предпочтительно  $C_2$ - $C_8$ -алкенильный радикал,  $C_6$ - $C_{22}$ -, предпочтительно,  $C_6$ - $C_{10}$ -арильный радикал, алкиларил- или арилалкил-радикал, имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части, где радикалы также могут быть галогенированы, или радикалы  $R^9$ ,

$R^{10}$ ,  $R^{11}$  и  $R^{12}$  представляют собой замещенные или незамещенные, насыщенные или ненасыщенные, в частности ароматические, гетероциклические радикалы, которые имеют от 2 до 40, в частности от 4 до 20 атомов углерода и содержат, по меньшей мере, один гетероатом, предпочтительно, выбранный из группы элементов, состоящей из O, N, S и P, в частности N, или два смежных радикала  $R^9$ ,  $R^{10}$  и/или  $R^{11}$  вместе с атомами, соединяющими их, образуют моноциклическую или полициклическую, замещенную или незамещенную кольцевую систему, которая имеет от 1 до 40 атомов углерода и может также содержать гетероатомы, выбранные из группы, состоящей из элементов Si, Ge, N, P, O, S, Se и Te, в частности N или S.

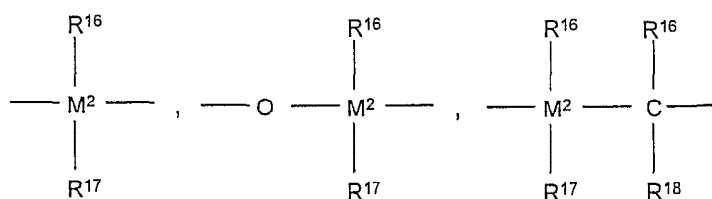
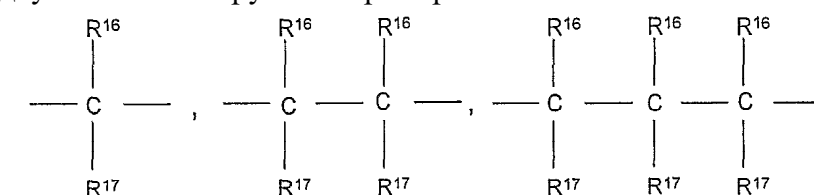
Предпочтение отдается  $R^9$  и  $R^{10}$ , образующим вместе замещенную или незамещенную, в частности незамещенную 1,3-бутадиен-1,4-диильную группу, или  $R^9$  представляет собой замещенный или незамещенный  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный радикал или  $C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один гетероатом, выбранный из группы, состоящей из O, N, S и P, в частности O, N и S.

Радикал  $R^9$  представляет собой, особенно предпочтительно, замещенный или незамещенный  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный радикал или алкиларильный радикал, имеющий от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 4, атомов углерода в алкильной части и от 6 до 22, предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода в арильной части, где радикалы также могут быть галогенированы. Примерами особенно предпочтительных радикалов  $R^9$  являются фенил, 2-толил, 3-толил, 4-толил, 2,3-диметилфенил, 2,4-диметилфенил, 2,5-диметилфенил, 2,6-диметилфенил, 3,4-диметилфенил, 3,5-диметилфенил, 3,5-ди(трет-бутил)фенил, 2,4,6-триметилфенил, 2,3,4-триметилфенил, 1-нафтил,

2-нафтил, фенантренил, пара-изопропилфенил, пара-трет-бутилфенил, пара-втор-бутилфенил, пара-циклогексилфенил и пара-триметилсилилфенил, в частности фенил, 1-нафтил, 3,5-диметилфенил и пара-трет-бутилфенил.

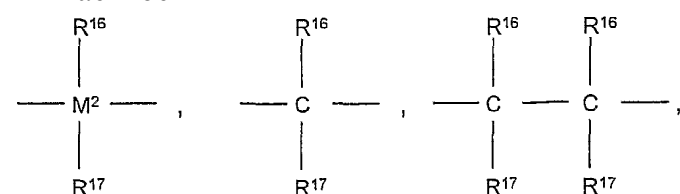
Поскольку стерическое взаимодействие радикалов  $R^1$  и  $R^5$  с растущей полимерной цепью является особенно важным для характеристики полимеризации и получаемых свойств полимеров, которые могут быть получены, предпочтение отдается металлоорганическим соединениям переходного металла формулы (I), в которой, по меньшей мере, один из радикалов  $R^1$  и  $R^5$ , в частности  $R^5$ , представляет собой органический радикал, который является разветвленным в  $\alpha$ -положении. Особое предпочтение отдается металлоорганическим соединениям переходного металла формулы (I), в которой радикалы  $R^1$  и  $R^5$  являются различными, в частности соединениям, в которых  $R^1$  представляет собой органический радикал, который является неразветвленным в  $\alpha$ -положении.

A представляет собой мостик, состоящий из двухвалентного атома или двухвалентной группы. Примерами A являются:



$-\text{B}(\text{R}^{16})_-$ ,  $-\text{B}(\text{NR}^{16}\text{R}^{17})_-$ ,  $-\text{Al}(\text{R}^{16})_-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}(\text{O})-$ ,  $-\text{S}((\text{O})_2)-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{16})_-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{P}(\text{R}^{16})_-$  или  $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^{16})_-$ ,

в частности



где

$M^2$  представляет собой кремний, германий или олово, предпочтительно кремний или германий, особенно предпочтительно кремний, и

$R^{16}$ ,  $R^{17}$  и  $R^{18}$  являются одинаковыми или различными и представляют каждый атом водорода, атом галогена, триметилсилил-группу,  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -, предпочтительно  $\text{C}_1\text{--C}_3$ -алкил-группу,  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -фторалкил-группу,  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -фторарил-группу,  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -арил-группу,  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -, предпочтительно  $\text{C}_1\text{--C}_3$ -алкокси-группу,  $\text{C}_7\text{--C}_{15}$ -алкиларилокси-группу,  $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ -, предпочтительно  $\text{C}_2\text{--C}_4$ -алкенил-группу,  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -арилалкил-группу,  $\text{C}_8\text{--C}_{40}$ -арилалкенил-группу или  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -алкиларил-группу, или два смежных радикала вместе с соединяющими их атомами образуют насыщенное или ненасыщенное кольцо, имеющее от 4 до 15 атомов углерода.

Предпочтительными вариантами А являются мостики:

диметилсиландиил, метилфенилсиландиил, дифенилсиландиил, диметилгермандиил, этилиден, 1-метилэтилиден, 1,1-диметил-этилиден, 1,2-диметилэтилиден, 1,1,2,2-тетраметилэтилиден, диметилметилен, фенилметилметилен и

дифенилметилен, в частности диметилсиландиил, дифенилсиландиил и этилиден.

А представляет собой, особенно предпочтительно, замещенную силиленовую группу или замещенную или незамещенную этиленовую группу, предпочтительно замещенную силиленовую группу, такую как диметилсиландиил, метилфенилсиландиил, метил-трет-бутилсиландиил или дифенилсиландиил, в частности диметилсиландиил.

Радикалы  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$  и  $R^{18}$  могут, согласно настоящему изобретению, содержать дополнительные гетероатомы, выбранные из группы, состоящей из Si, N, P, O, S, F и Cl, или функциональные группы вместо атомов углерода или водородных атомов без изменения полимеризационных свойств металлоорганического соединения переходного металла настоящего изобретения, если указанные гетероатомы или функциональные группы являются химически инертными в условиях полимеризации.

Кроме того, заместители согласно настоящему изобретению, если не ограничено дополнительно, определяются следующим образом:

Термин "органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода", как использовано в настоящем контексте, означает, например,  $C_1$ - $C_{40}$ -алкильные радикалы,  $C_1$ - $C_{40}$ -фторалкильные радикалы,  $C_1$ - $C_{12}$ -алкокси-радикалы, насыщенные

$C_3$ - $C_{20}$ -гетероциклические радикалы,  $C_6$ - $C_{40}$ -арильные радикалы,

$C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматические радикалы,  $C_6$ - $C_{10}$ -фторарильные радикалы,

$C_6$ - $C_{10}$ -арилокси-радикалы,  $C_3$ - $C_{18}$ -триалкилсилильные радикалы,

$C_2$ - $C_{20}$ -алкенильные радикалы,  $C_2$ - $C_{20}$ -алкинильные радикалы,  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкильные радикалы или  $C_8$ - $C_{40}$ -арилалкенильные радикалы. Такой органический радикал является производным от органического соединения. Так, от органического соединения метанол могут быть, в принципе, произведены три различных органических радикала, имеющие один углеродный атом, а именно метил ( $H_3C-$ ), метокси ( $H_3C-O-$ ) и гидроксиметил ( $HOCH_2-$ ).

Термин "алкил", как он используется в настоящем контексте, охватывает линейные или однократно или многократно разветвленные насыщенные углеводороды, которые могут быть также циклическими. Предпочтение отдается  $C_1$ - $C_{18}$ -алкилу, такому как метил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил, циклопентил, циклогексил, изопропил, изобутил, изопентил, изогексил, втор-бутил или трет-бутил.

Термин "алкенил", как он используется в настоящем контексте, охватывает линейные или одно- или многократно разветвленные углеводороды, имеющие, по меньшей мере, одну двойную связь C-C, если желательно, множество двойных связей C-C, которые могут быть кумулированными или чередующимися.

Термин "насыщенный гетероциклический радикал", как он используется в настоящем контексте, относится, например, к моноциклическим или полициклическим, замещенным или незамещенным углеводородным радикалам, в которых один или несколько атомов углерода, СН-групп и/или  $CH_2$ -групп замещены гетероатомами, предпочтительно гетероатомами, выбранными из группы, состоящей из O, S, N и P.

Предпочтительными примерами замещенных или незамещенных насыщенных гетероциклических радикалов являются пирролидинил, имидазолидинил, пиразолидинил, пиперидил, пиперазинил, морфолинил, тетрагидрофуранил, тетрагидропиранил, тетрагидротиофенил и т.п., а также их метил-, этил-, пропил-,

изопропил- и трет-бутилзамещенные производные.

Термин "арил", как он используется в настоящем контексте, относится, например, к ароматическим и конденсированным или неконденсированным полиароматическим углеводородным заместителям, которые сами могут быть монозамещенными или полизамещенными линейным или разветвленным  $C_1$ - $C_{18}$ -алкилом,  $C_1$ - $C_{18}$ -алкокси,  $C_2$ - $C_{10}$ -алкенилом или галогеном, в частности фтором. Предпочтительными примерами замещенных и незамещенных арильных радикалов являются, в частности, фенил, пентафторфенил, 4-метилфенил, 4-этилфенил, 4-н-пропилфенил, 4-изопропилфенил, 4-трет-бутилфенил, 4-метоксифенил, 1-нафтил, 9-антрил, 9-фенантрил, 3,5-диметилфенил, 3,5-ди-трет-бутилфенил или 4-трифторметилфенил.

Термин "гетероароматический радикал", как он используется в настоящем контексте, относится, например, к ароматическим углеводородным радикалам, в которых один или несколько атомов углерода замещены атомами азота, фосфора, кислорода или серы или их комбинациями. Они могут быть, подобно арильным радикалам, монозамещены или полизамещены линейным или разветвленным  $C_1$ - $C_{18}$ -алкилом,  $C_2$ - $C_{10}$ -алкенилом или галогеном, в частности фтором.

Предпочтительными примерами являются фурил, тиенил, пирролил, пиридил, пиразолил, имидазолил, оксазолил, тиазолил, пиримидинил, пиразинил и т.п., а также их метил-, этил-, пропил-, изопропил- и трет-бутилзамещенные производные.

Термин "арилалкил", как он используется в настоящем контексте, относится, например, к арилсодержащим заместителям, арильный радикал которых связан через алкильную цепь с остальной частью молекулы. Предпочтительными примерами являются бензил, замещенный бензил, фенетил, замещенный фенетил и т.п.

Термины "фторалкил" и "фторарил" относятся к алкильным радикалам и к арильным радикалам, соответственно, в которых, по меньшей мере, один водородный атом, предпочтительно более одного, а максимально все водородные атомы соответствующего заместителя, замещены атомами фтора. Примерами фторсодержащих заместителей, которые являются предпочтительными, согласно настоящему изобретению, являются трифторметил, 2,2,2-три-фторэтил, пентафторфенил, 4-трифторметилфенил, 4-перфтор-трет-бутилфенил и т.п.

Предпочтение отдается металлоорганическим соединениям переходного металла формулы (I), в которой:

$R^2$  представляет собой водород;

$R^5$  представляет собой органический радикал, который имеет от 3 до 20 атомов углерода и является разветвленным в  $\alpha$ -положении;

$R^6$  представляет собой водород;

$R^1$  и  $R^5$  являются различными; и

$M^1$ , X, n, Z,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  и A являются такими, как они определены для формулы (I).

Особое предпочтение отдается металлоорганическим соединениям переходного металла формулы (I) согласно вышеуказанным определениям, в которой:

$R^2$ ,  $R^6$  каждый представляет собой водород;

$R^3$  представляет собой замещенный или незамещенный  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный радикал

или  $C_2-C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один гетероатом, выбранный из группы, состоящей из O, N, S и P, или  $R^3$  представляет собой  $C_1-C_{40}$ -алкильный радикал;

$R^4$  представляет собой водород, фтор,  $C_1-C_{10}$ -алкил, замещенный или незамещенный  $C_6-C_{40}$ -арильный радикал или  $C_2-C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий, по меньшей мере, один гетероатом, выбранный из группы, состоящей из O, N, S и P;

$R^7$ ,  $R^8$  образуют вместе двухвалентную органическую группу T, имеющую от 1 до 40 атомов углерода, где T вместе с двумя углеродными атомами цикlopentadiенильного кольца образует насыщенную или ненасыщенную, замещенную или незамещенную кольцевую систему, которая имеет размер кольца от 5 до 7 атомов, где T в кольцевой системе, конденсированной с цикlopentadiенильным кольцом, может также содержать один или несколько одинаковых или различных гетероатомов, выбранных из группы, состоящей из Si, Ge, N, P, O, S, Se и Te; и

$M^1$ , X, n,  $R^1$ ,  $R^5$ , Z и A являются такими, как они определены для формулы (I).

Особое предпочтение отдается металлоорганическим соединениям переходного металла формулы (I) согласно вышеуказанным определениям, в которой:

$M^1$  представляет собой Ti, Zr или Hf; n равно 2;

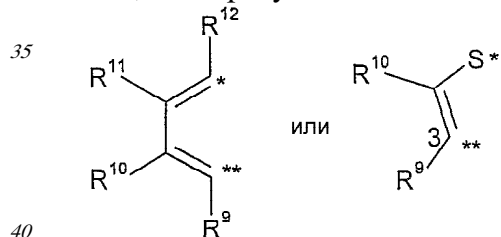
$R^1$  представляет собой водород или органический радикал, который имеет от 1 до 20 атомов углерода и является неразветвленным в  $\alpha$ -положении, в частности органический радикал, который имеет от 1 до 20 атомов углерода и является неразветвленным в  $\alpha$ -положении;

$R^3$  представляет собой замещенный или незамещенный  $C_6-C_{40}$ -арильный радикал; и

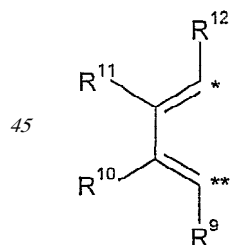
$R^5$  представляет собой органический радикал, который имеет от 3 до 20 атомов углерода и является разветвленным в  $\alpha$ -положении.

Очень особое предпочтение отдается металлоорганическим соединениям переходного металла формулы (I) согласно вышеуказанным определениям, в которой:

$R^7$ ,  $R^8$  образуют вместе



в частности



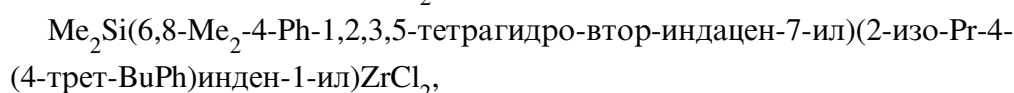
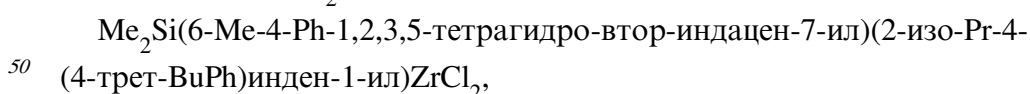
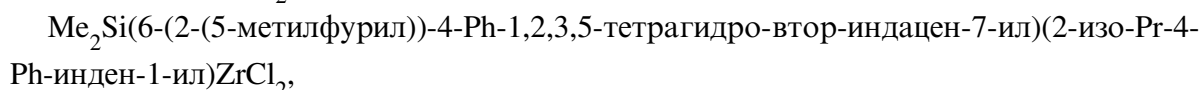
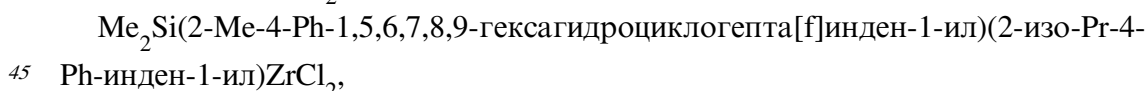
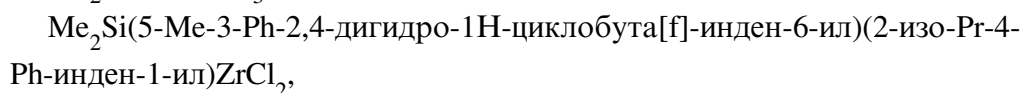
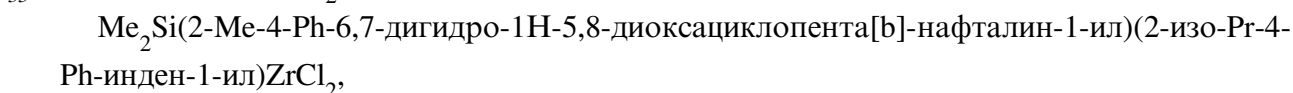
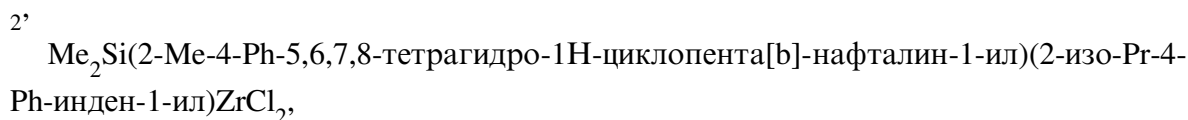
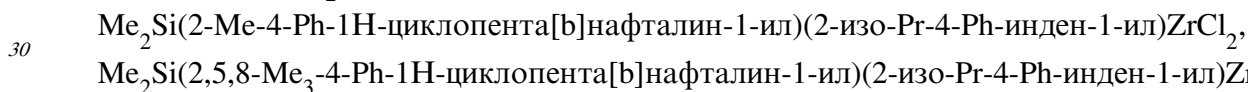
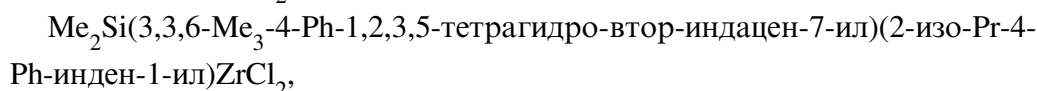
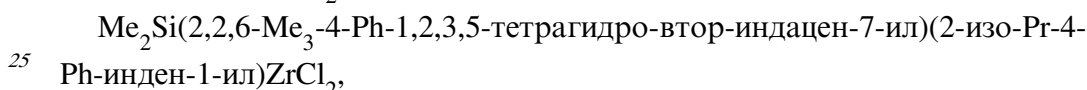
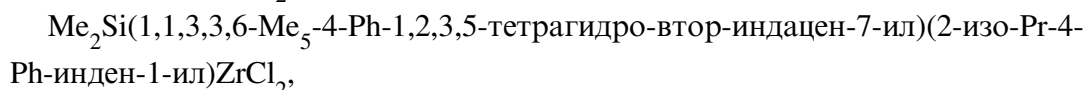
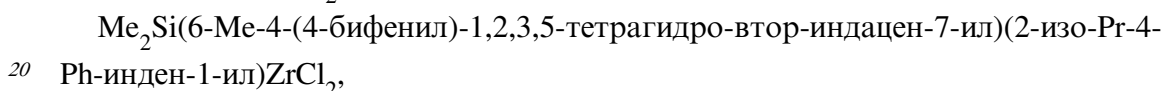
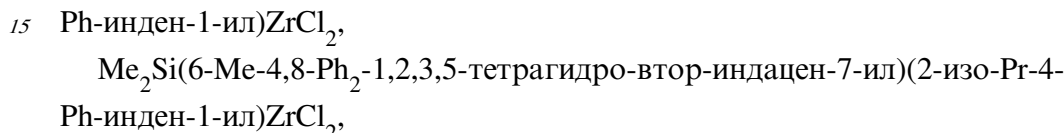
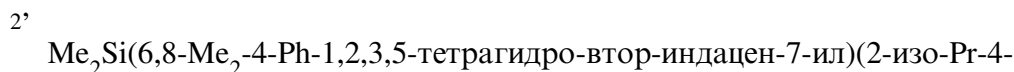
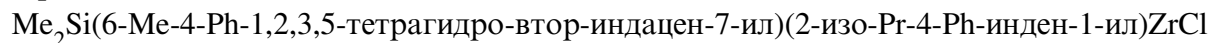
где

$R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  и  $R^{12}$  являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой водород, галоген или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, или два смежных радикала  $R^9$ ,  $R^{10}$  и/или  $R^{11}$  вместе с атомами,

соединяющими их, образуют моноциклическую или полициклическую, замещенную или незамещенную кольцевую систему, которая имеет от 1 до 40 атомов углерода и может также содержать гетероатомы, выбранные из группы, состоящей из элементов Si, Ge, N, P, O, S, Se и Te; и

5 А представляет собой замещенную силиленовую группу или замещенную или незамещенную этиленовую группу, в частности замещенную силиленовую группу.

Иллюстративными примерами новых металлоорганических соединений переходного металла формулы (I), которые, однако, не ограничивают объем изобретения, являются:



$\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4,8-Ph}_2\text{-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(4-бифенил)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2,5,8\text{-Me}_3\text{-4-Ph-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]-нафталин-1-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-6,7-дигидро-1H-5,8-диоксациклопента[b]-нафталин-1-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Ph-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2,3,6\text{-Me}_3\text{-4-Ph-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-3-Ph-2,4-дигидро-1H-циклобута[f]-инден-6-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-гексагидроциклогепта[f]инден-1-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-изо-Pr-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(6\text{-Me-4-(4-трет-BuPh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(6,8\text{-Me}_2\text{-4-(4-трет-BuPh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(1,1,3,3,6\text{-Me}_5\text{-4-(4-трет-BuPh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2,2,6\text{-Me}_3\text{-4-(4-трет-BuPh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(3,3,6\text{-Me}_3\text{-4-(4-трет-BuPh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

$\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4-трет-BuPh)-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил})(2\text{-изо-Pr-4-}$   
 (4-трет-BuPh)инден-1-ил) $\text{ZrCl}_2$ ,

- Me<sub>2</sub>Si(2,5,8-Me<sub>3</sub>-4-(4-трет-BuPh)-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4-трет-BuPh)-
- 5 5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4-трет-BuPh)-
- 6,7-дигидро-1H-5,8-диоксациклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-
- 10 (4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,6-Me<sub>2</sub>-4-(4-трет-BuPh)-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,3,6-Me<sub>3</sub>-4-(4-трет-BuPh)-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-
- 15 (4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(5-Me-3-(4-трет-BuPh)-2,4-дигидро-1H-циклобута[f]инден-6-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(4-трет-BuPh)-1,5,6,7,8,9-гексагидроциклогепта[f]инден-1-ил)(2-изо-Pr-
- 20 4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(6-Me-4-(2-MePh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(6,8-Me<sub>2</sub>-4-(2-MePh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-
- 25 (4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(1,1,3,3,6-Me<sub>5</sub>-4-(2-MePh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,2,6-Me<sub>3</sub>-4-(2-MePh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-
- 30 (4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(3,3,6-Me<sub>3</sub>-4-(2-MePh)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(2-MePh)-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-
- 35 (4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,5,8-Me<sub>3</sub>-4-(2-MePh)-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- 40 Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(2-MePh)-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(2-MePh)-
- 6,7-дигидро-1H-5,8-диоксациклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-
- 45 (4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,6-Me<sub>2</sub>-4-(2-MePh)-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,3,6-Me<sub>3</sub>-4-(2-MePh)-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-
- 50 (4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(5-Me-3-(2-MePh)-2,4-дигидро-1H-циклобута[f]инден-6-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,

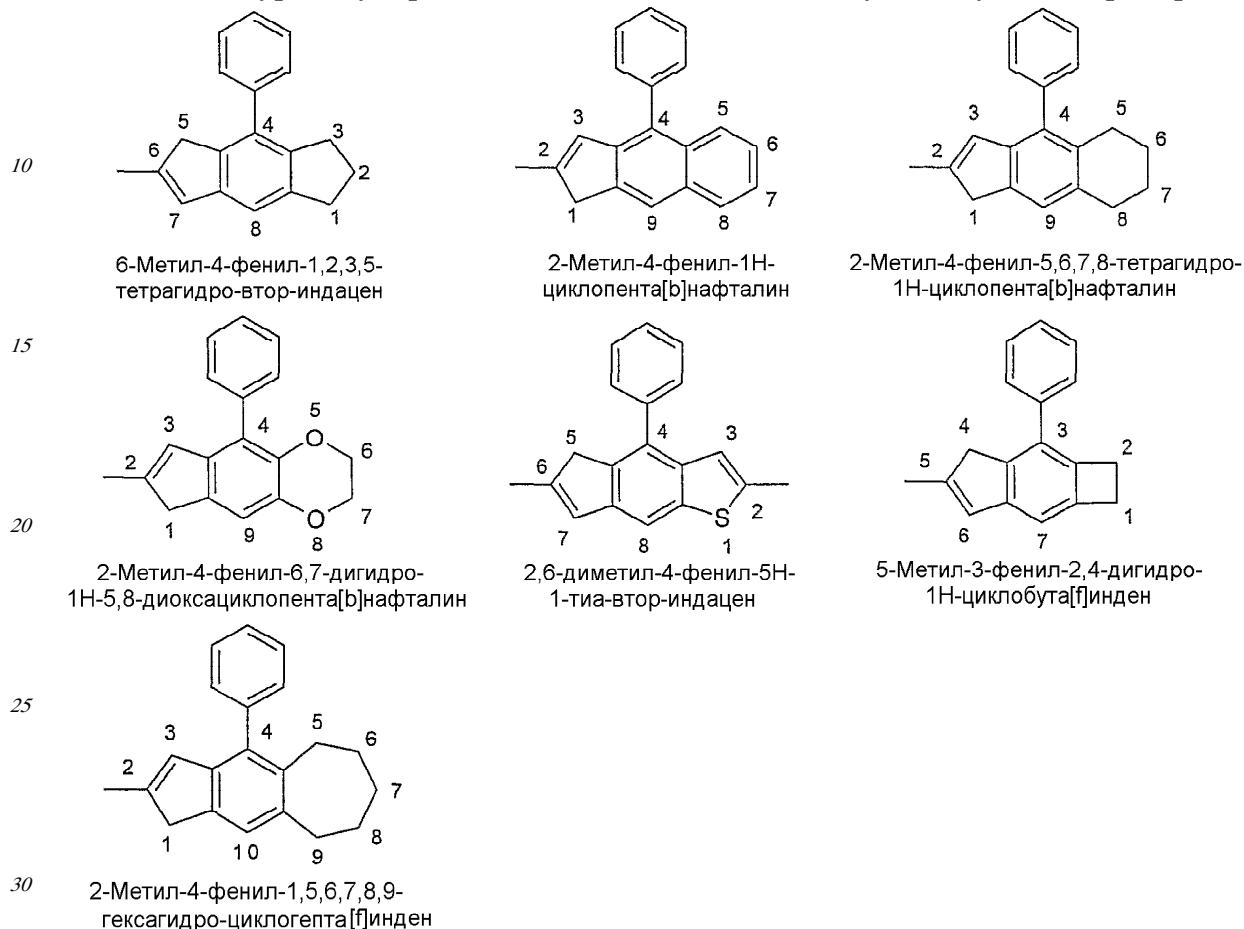
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(2-MePh)-1,5,6,7,8,9-гексагидроциклогепта[f]инден-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(6-Me-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(6,8-Me<sub>2</sub>-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(1,1,3,3,6-Me<sub>5</sub>-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,2,6-Me<sub>3</sub>-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(3,3,6-Me<sub>3</sub>-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,5,8-Me<sub>3</sub>-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-6,7-дигидро-1H-5,8-диоксациклопента[b]нафталин-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,6-Me<sub>2</sub>-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,3,6-Me<sub>3</sub>-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(5-Me-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-2,4-дигидро-1H-циклобута[f]инден-6-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-1,5,6,7,8,9-гексагидроциклогепта-[f]инден-1-ил)(2-изо-Pr-4-(4-трет-BuPh)инден-1-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(6-Me-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-Ме-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(6-Me-4-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-Ме-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(6,8-Me<sub>2</sub>-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-Ме-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(1,1,3,3,6-Me<sub>5</sub>-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-Ме-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(2,2,6-Me<sub>3</sub>-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-Ме-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,
- Me<sub>2</sub>Si(3,3,6-Me<sub>3</sub>-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-

- Me-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 5 Me<sub>2</sub>Si(2,5,8-Me<sub>3</sub>-4-Ph-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]-нафталин-1-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-  
 2-Me-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 10 Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-6,7-дигидро-1H-5,8-диоксациклопента[b]-нафталин-1-ил)(5-изо-Pr-3-  
 Ph-2-Me-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(2,6-Me<sub>2</sub>-4-Ph-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-Me-циклопента[2,3-  
 b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 15 Me<sub>2</sub>Si(2,3,6-Me<sub>3</sub>-4-Ph-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(5-Me-3-Ph-2,4-дигидро-1H-циклобута[f]инден-6-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 20 Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-гексагидроциклогепта[f]инден-1-ил)(5-изо-Pr-3-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(6-Me-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 25 Me<sub>2</sub>Si(6,8-Me<sub>2</sub>-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(1,1,3,3,6-Me<sub>5</sub>-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 30 Me<sub>2</sub>Si(2,2,6-Me<sub>3</sub>-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(3,3,6-Me<sub>3</sub>-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 35 Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(2,5,8-Me<sub>3</sub>-4-Ph-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 40 Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]-нафталин-1-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-  
 2-Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-6,7-дигидро-1H-5,8-диоксациклопента[b]-нафталин-1-ил)(5-изо-Pr-1-  
 Ph-2-Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 45 Me<sub>2</sub>Si(2,6-Me<sub>2</sub>-4-Ph-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-Me-циклопента[2,3-  
 b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 Me<sub>2</sub>Si(2,3,6-Me<sub>3</sub>-4-Ph-5H-1-тия-втор-индацен-7-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-  
 Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,  
 50 Me<sub>2</sub>Si(5-Me-3-Ph-2,4-дигидро-1H-циклобута[f]инден-6-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-

Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>,

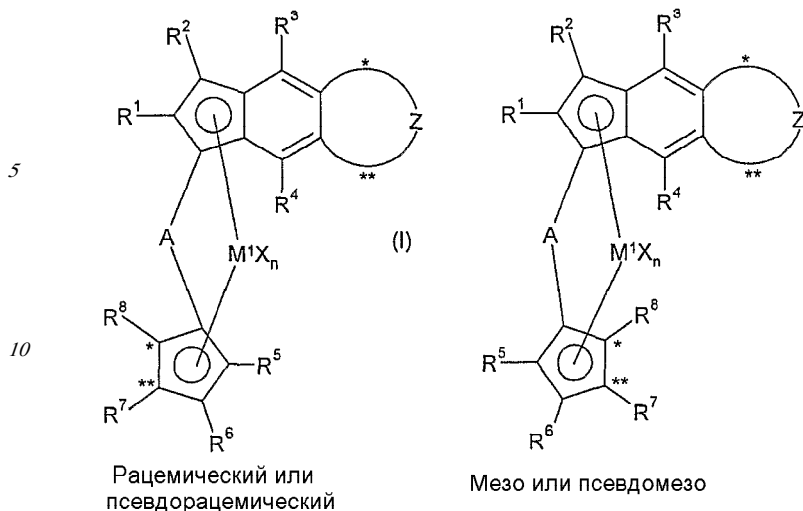
Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4-Ph-1,5,6,7,8,9-гексагидроциклопента[f]инден-1-ил)(5-изо-Pr-1-Ph-2-Me-циклопента[2,3-b]пиррол-4-ил)ZrCl<sub>2</sub>.

Номенклатура и нумерация атомов кольца соответствует следующим примерам:



По сравнению с ранее известными металлоценами новые металлоорганические соединения переходного металла формулы (I) дают увеличение ранее достигнутых молекулярных масс при сополимеризации пропилена с этиленом и в то же самое время дают достаточную молекулярную массу и высокую температуру плавления изотактического полипропилена при гомополимеризации пропилена.

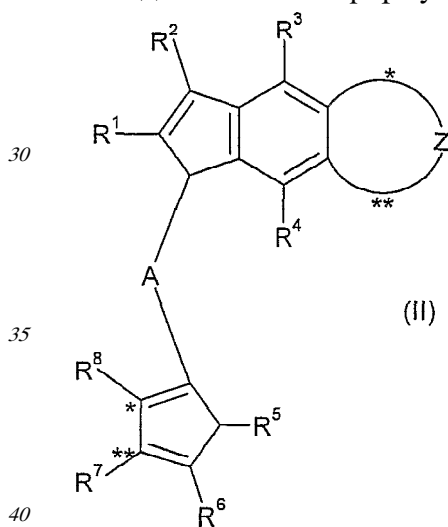
Новые металлоцены формулы (I) могут быть получены способами, описанными в WO 01/48034. Указанные способы обычно дают металлоорганические соединения переходного металла формулы (I) с дополнительным диастереомером.



При получении катализатора металлоорганические соединения переходного металла формулы (I) (рацемические или псевдоацемические) также могут использоваться как диастереомерная смесь с нежелательными диастереомерами, совместно полученными при их синтезе (мезо или псевдомезо). Металлоорганические соединения переходного металла формулы (I) дают высокоизотактический полипропилен, тогда как соответствующие нежелательные диастереомеры дают атактический полипропилен.

Разделение диастереомеров, в принципе, известно.

Настоящее изобретение, кроме того, предусматривает бис-циклопентадиенильные лигандные системы формулы (II):



или их изомеры с двойной связью, где переменные  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $Z$  и  $A$  являются такими, как они определены для формулы (I).

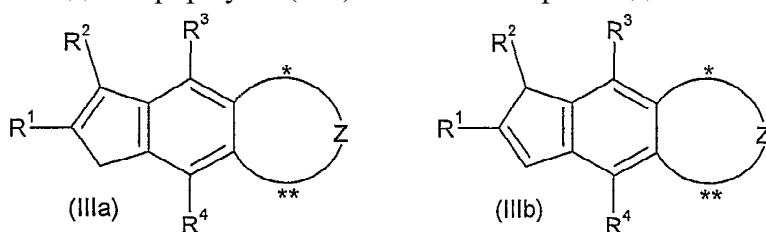
Модель замещения бис-циклопентадиенильных лигандных систем формулы (II) является критической для конкретных характеристик полимеризации металлоорганических соединений переходного металла, содержащих указанные бис-циклопентадиенильные лигандные системы.

Настоящее изобретение, кроме того, предусматривает применение бис-циклопентадиенильной лигандной системы формулы (II) для получения металлоорганического соединения переходного металла, предпочтительно для получения металлоорганического соединения переходного металла элемента группы 4 Периодической системы элементов, в частности циркония.

Таким образом, способ получения металлоорганического соединения переходного металла, который содержит взаимодействие бис-циклопентадиенильной лигандной системы формулы (II) или бис-аниона, полученного из нее, с соединением переходного металла, также является предметом настоящего изобретения. Он обычно заключается  
 5 сначала в двойном депротонировании лигандной системы формулы (II) с использованием основания, такого как *n*-бутиллитий, и затем во взаимодействии полученного бис-аниона с подходящим источником переходного металла, таким как тетрахлорид циркония. В качестве альтернативы незаряженная  
 10 бис-циклопентадиенильная лигандная система формулы (II) может взаимодействовать прямо с подходящим источником переходного металла, который имеет сильноосновные лиганды, например, тетракис(диметиламино)цирконий.

Стерическое взаимодействие радикала  $R^5$  одного циклопентадиенильного лиганда с двухвалентной группой Z второго циклопентадиенильного лиганда является особенно  
 15 важным для полимеризационных характеристик металлоорганического соединения переходного металла формулы (I).

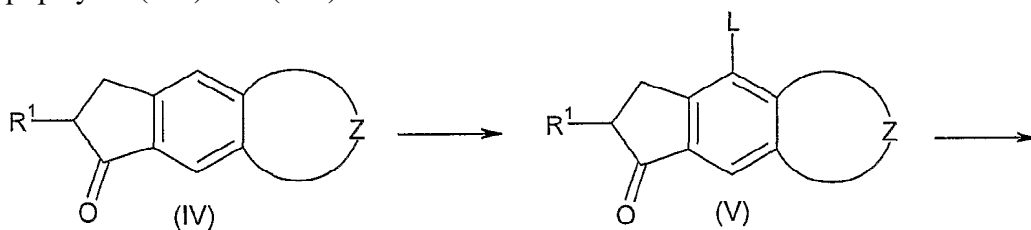
Индены формулы (IIIa) или их изомеры по двойной связи формулы (IIIb):

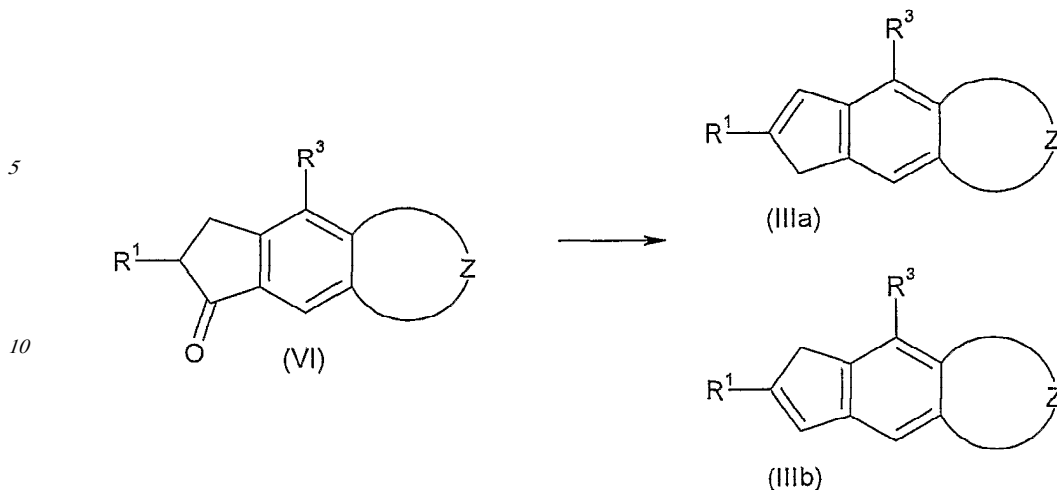


где переменные  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  и Z являются такими, как они определены для формулы (I),

могут быть получены из известных или легкополучаемых предшественников.

Предпочтение отдается способу, в котором инданон формулы (IV) превращается в инданон формулы (V), несущий уходящую группу L, где L представляет собой  
 30 галоген, предпочтительно бром. Уходящую группу L затем, как описано, например, в WO 98/40331, замещают радикалом  $R^3$ , и полученный инданон (VI) восстанавливают с образованием инданола, который затем дегидратируют с получением индена формулы (IIIa) или (IIIb).  
 35





15 В качестве альтернативы инданон формулы (V) может сначала взаимодействовать с образованием индена, в котором уходящая группа L затем замещается радикалом  $R^3$  с использованием способа, аналогичного описанному в US 5789634.

Новые металлоорганические соединения переходного металла формулы (I) действуют, в частности, в присутствии подходящих сокатализаторов в качестве высокоактивных каталитических компонентов для полимеризации олефинов.

Сокатализатор, который вместе с новым металлоорганическим соединением переходного металла формулы (I) образует полимеризационно-активную каталитическую систему, является способным к превращению металлоорганического соединения переходного металла в частицы, которые являются полимеризационно-активными по отношению, по меньшей мере, к одному олефину. Сокатализатор поэтому иногда называется активирующим соединением.

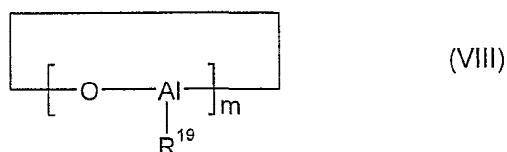
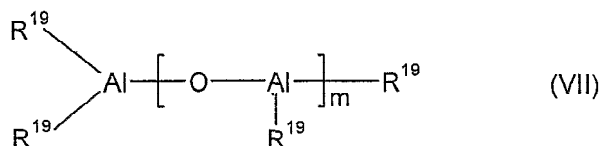
Полимеризационно-активные частицы переходного металла часто являются катионными частицами. В данном случае сокатализатор часто также называется катинообразующим соединением.

Настоящее изобретение поэтому дополнительно предусматривает каталитическую систему для полимеризации олефинов, которая содержит, по меньшей мере, одно металлоорганическое соединение переходного металла формулы (I) и, по меньшей мере, один сокатализатор, который способен превращать металлоорганическое соединение переходного металла в частицы, которые являются полимеризационно-активными по отношению, по меньшей мере, к одному олефину.

Подходящими сокатализаторами, или катинообразующими соединениями, являются, например, такие соединения, как алюмоксаны, сильные незаряженные кислоты Льюиса, ионные соединения, имеющие катион кислоты Льюиса, или анионные соединения, содержащие кислоты Бренстеда в качестве катионов. Предпочтение в качестве сокатализатора отдается алюмоксану.

В случае металлоценовых комплексов в качестве металлоорганических соединений переходного металла сокатализаторы также часто называют соединениями, способными к образованию металлоценовых ионов.

В качестве алюмоксанов можно использовать, например, соединения, описанные в WO 00/31090. Часто используются алюмоксановые соединения с открытой цепью или циклические алюмоксановые соединения формул (VII) или (VIII):



где

$R^{19}$  представляет собой  $C_1$ - $C_4$ -алкилгруппу, предпочтительно, метильную или этильную группу, и

$m$  представляет собой целое число от 5 до 30, предпочтительно, от 10 до 25.

Указанные олигомерные алюмоксановые соединения обычно получают взаимодействием раствора триалкилалюминия с водой. Вообще олигомерные алюмоксановые соединения, полученные указанным способом, находятся в форме смесей молекул как с прямой, так и с циклической цепью, различной длины, так что  $m$  может рассматриваться как среднее значение. Алюмоксановые соединения могут также присутствовать в смеси с другими металлалкилами, предпочтительно, алюминийалкилами.

Кроме того, вместо алюмоксановых соединений формул (VII) или (VIII) могут также использоваться модифицированные алюмоксаны, в которых часть углеводородных радикалов или водородных атомов замещена алкокси-, арилокси-, силокси- или амидогруппами.

Было установлено преимущество использования нового металлоорганического соединения переходного металла формулы (I) и алюмоксановых соединений в таких количествах, что атомное отношение алюминия из алюмоксановых соединений к переходному металлу из металлоорганического соединения переходного металла находится в интервале от 10:1 до 1000:1, предпочтительно в интервале от 20:1 до 500:1, и, в частности, в интервале от 30:1 до 400:1.

В качестве сильных незаряженных кислот Льюиса предпочтение отдается соединениям формулы (IX):



где

$M^3$  представляет собой элемент группы 13 Периодической системы элементов, в частности В, Al или Ga, предпочтительно В,

$X^1$ ,  $X^2$  и  $X^3$  каждый независимо друг от друга представляют собой водород,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил, арилалкил, галогеналкил или галогенарил, имеющие каждый от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов углерода в арильном радикале, или фтор, хлор, бром или иод, в частности галогенарил, предпочтительно пентафторфенил.

Другие примеры сильных незаряженных кислот Льюиса приводятся в WO 00/31090.

Особое предпочтение отдается соединениям формулы (IX), в которых  $X^1$ ,  $X^2$  и  $X^3$  являются одинаковыми, предпочтительно трис(пентафторфенил)бораном.

Сильные незаряженные кислоты Льюиса, которые являются подходящими в качестве сокатализаторов или катинообразующих соединений, также включают

продукты реакции от взаимодействия бороновой кислоты с двумя эквивалентами триалкилалюминия или продукты реакции от взаимодействия триалкилалюминия с двумя эквивалентами кислотного фторированного, в частности, перфторированного углеводородного соединения, такого как пентафторфенол или

бис(пентафторфенил)бороновая кислота.

Подходящие ионные соединения, имеющие ионы кислоты Льюиса, включают солеподобные соединения катиона формулы (X)



где

Y представляет собой элемент групп 1-16 Периодической системы элементов;

$Q^1$ - $Q^z$  представляют собой, каждый в отдельности, отрицательно заряженные группы, такие как  $C_1$ - $C_{28}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил, арилалкил, галогеналкил, галогенарил, каждый имеющий от 6 до 20 атомов углерода в арильном радикале и от 1 до 28 атомов углерода в алкильном радикале,  $C_3$ - $C_{10}$ -циклоалкил, который может нести  $C_1$ - $C_{10}$ -алкилгруппы в качестве заместителей, галоген,  $C_1$ - $C_{28}$ -алкокси-,

$C_6$ - $C_{15}$ -арилокси-, силлил- или меркаптилгруппы;

a представляет собой целое число от 1 до 6;

z представляет собой целое число от 0 до 5; и

d соответствует разности (a-z), но d больше или равно 1.

Предпочтительно используемыми катионами являются карбониевые катионы, оксониевые катионы и сульфониевые катионы, а также катионные комплексы переходного металла. Особое указание может быть сделано на трифенилметилкатион, серебряный катион и 1,1'-диметилферроценилкатион. Они, предпочтительно, имеют некоординационные противоионы, в частности соединения бора, как показано также в WO 91/09882, предпочтительно тетраakis(пентафторфенил)борат.

Соли, имеющие некоординационные анионы, могут быть также получены при смешении соединения бора или алюминия, например алюминийалкила, со вторым соединением, которое может взаимодействовать со связыванием двух или несколько атомов бора или алюминия, например, водой, и третьим соединением, которое образует ионизирующее ионное соединение с соединением бора или алюминия, например трифенилхлорметаном. Кроме того, может быть добавлено четвертое соединение, которое аналогично взаимодействует с соединением бора или алюминия, например пентафторфенол.

Ионные соединения, содержащие кислоты Бренстеда в качестве катионов, аналогично имеют, предпочтительно, некоординационные противоионы. В качестве кислот Бренстеда особое предпочтение отдается протонированным аминным или анилиновым производным. Предпочтительными катионами являются N,N-диметил-анилиний, N,N-диметилциклогексиламмоний и N,N-диметил-бензиламмоний, а также производные последних двух.

Предпочтительными ионными соединениями в качестве сокатализаторов или катинообразующих соединений являются, в частности N,N-диметиланилинийтетраakis(пентафторфенил)борат, N,N-диметилциклогексиламмонийтетраakis(пентафторфенил)борат и N,N-диметилбензиламмонийтетраakis(пентафторфенил)борат.

Также возможно, что два или несколько боратных анионов соединены друг с другом, как в дианионе  $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$ , или боратный анион может быть

соединен через мостик, имеющий подходящую функциональную группу, с поверхностью частицы носителя.

Другие подходящие сокатализаторы, или катинообразующие соединения, приведены в WO 00/31090.

Количество сильных незаряженных кислот Льюиса, ионных соединений, имеющих катионы кислоты Льюиса, или ионных соединений, содержащих кислоты Бренстеда в качестве катионов, составляет обычно от 0,1 до 20 эквивалентов, предпочтительно от 1 до 10 эквивалентов, по отношению к новому металлоорганическому соединению переходного металла формулы (I).

Другими подходящими сокатализаторами или катинообразующими соединениями являются соединения бора-алюминия, такие как ди[бис(пентафторфенилборокси)]метилалан. Такие соединения бора-алюминия рассматриваются, например, в WO 99/06414.

Также можно использовать смеси всех вышеуказанных сокатализаторов или катинообразующих соединений. Предпочтительные смеси содержат алюмоксаны, в частности метилалюмоксан, и ионное соединение, в частности соединение, содержащее тетраакс(пентафторфенил)боратный анион и/или сильную незаряженную кислоту Льюиса, в частности трис(пентафторфенил)боран.

Предпочтение отдается использованию как нового металлоорганического соединения переходного металла формулы (I), так и сокатализаторов или катинообразующих соединений в растворителе, и в этом случае предпочтительными являются ароматические углеводороды, имеющие от 6 до 20 атомов углерода, в частности ксилолы и толуол.

Катализатор может дополнительно содержать соединение металла формулы (XI):



где

$M^4$  представляет собой щелочной металл, щелочноземельный металл или металл группы 13 Периодической системы элементов, т.е., бор, алюминий, галлий, индий или таллий;

$R^{20}$  представляет собой водород,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил или арилалкил, каждый имеющий от 1 до 10 атомов углерода в алкил-части и от 6 до 20 атомов углерода в арил-части;

$R^{21}$  и  $R^{22}$  являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой водород, галоген,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил, арилалкил или алкокси, каждый из которых имеет от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов углерода в арильном радикале;

$t$  представляет собой целое число от 1 до 3; и

$s$  и  $t$  представляют собой целые числа от 0 до 2, причем сумма  $(r+s+t)$  соответствует валентности  $M^4$ ,

где соединение металла формулы (XI) обычно не является идентичным сокатализатору или катинообразующему соединению. Также можно использовать смеси различных соединений металлов формулы (XI).

Среди соединений металла формулы (XI) предпочтение отдается тем, в которых  $M^4$  представляет собой литий, магний или алюминий, и  $R^{21}$  и  $R^{22}$  представляют собой, каждый,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил.

Особенно предпочтительными соединениями металла формулы (XI) являются н-бутиллитий, н-бутил-н-октилмагний, н-бутил-н-гептилмагний, три-н-гексилалюминий, триизобутилалюминий, триэтилалюминий и триметилалюминий и их смеси.

Когда используется соединение металла формулы (XI), оно, предпочтительно, присутствует в катализаторе в таком количестве, что мольное отношение  $M^4$  из формулы (XI) к переходному металлу  $M^1$  из нового металлоорганического соединения переходного металла формулы (I) составляет от 800:1 до 1:1, в частности от 200:1 до 2:1.

Особое предпочтение отдается каталитической системе, содержащей новое металлоорганическое соединение переходного металла формулы (I) и, по меньшей мере, один сокатализатор и дополнительно носитель.

Для получения такой каталитической системы на носителе каталитическая система без носителя может взаимодействовать с носителем. В принципе, порядок, в котором носитель, металлоорганическое соединение переходного металла, согласно настоящему изобретению, и сокатализатор соединяются, является несущественным. Металлоорганическое соединение переходного металла и сокатализатор могут быть иммобилизованы независимо друг от друга или одновременно. После отдельных стадий способа твердое вещество может быть промыто подходящими инертными растворителями, например алифатическими или ароматическими углеводородами.

В качестве носителей предпочтение отдается использованию мелкодисперсных носителей, которыми могут быть любые органические или неорганические инертные твердые вещества. В частности, носителем может быть пористое твердое вещество, такое как тальк, листовой силикат, неорганический оксид или мелкодисперсный полимерный порошок (например, полиолефин).

Подходящие неорганические оксиды могут быть найдены среди оксидов элементов групп 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 и 16 Периодической системы элементов. Примеры оксидов, предпочтительных в качестве носителей, включают диоксид кремния, оксид алюминия, а также смешанные оксиды элементов: кальций, алюминий, кремний, магний или титан, а также смеси соответствующих оксидов. Другими неорганическими оксидами, которые могут быть использованы в отдельности или в комбинации с вышеуказанными предпочтительными оксидными носителями, являются, например,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  или  $B_2O_3$ . Предпочтительным смешанным оксидом является, например, прокаленный гидротальцит.

Используемые материалы носителей, предпочтительно, имеют удельную площадь поверхности в интервале от 10 до 1000  $m^2/g$ , объем пор в интервале от 0,1 до 5 мл/г и средний размер частиц от 1 до 500 мкм. Предпочтение отдается носителям, имеющим удельную площадь поверхности в интервале от 50 до 500  $m^2/g$ , объем пор в интервале от 0,5 до 3,5 мл/г и средний размер частиц в интервале от 5 до 350 мкм. Особое предпочтение отдается носителям, имеющим удельную площадь поверхности в интервале от 200 до 400  $m^2/g$ , объем пор в интервале от 0,8 до 3,0 мл/г и средний размер частиц от 10 до 100 мкм.

Неорганический носитель может быть подвергнут термообработке, например, для удаления поглощенной воды. Таковую сушку обычно проводят при температуре от 80 до 300°C, предпочтительно от 100 до 200°C, с сушкой при температуре от 100 до 200°C, предпочтительно выполняемой при пониженном давлении и/или в атмосфере инертного газа (например, азота), или неорганический носитель может быть прокален

при температуре от 200 до 1000°C с получением желаемой структуры твердого материала и/или установлением желаемой ОН-концентрации на поверхности. Носитель также может быть обработан химически с использованием обычных осушителей, таких как алкилметаллы, предпочтительно алкилалюминий с разными алкилами, хлорсиланы или  $\text{SiCl}_4$ , или еще метилалюмоксан. Подходящие способы обработки описаны, например, в WO 00/31090.

Материал неорганического носителя может быть также химически модифицирован. Например, обработка силикагеля с помощью  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  приводит к фторированию поверхности силикагеля, или обработка силикагелей силанами, содержащими азот-, фтор- или серосодержащие группы, дает соответственно модифицированные поверхности силикагеля.

Могут также использоваться материалы органических носителей, такие как мелкодисперсные порошки полиолефина (например, полиэтилена, полипропилена или полистирола), и предпочтительно, они являются очищенными от поглощенной влаги, остатков растворителя или других примесей с помощью операций подходящей очистки и сушки перед использованием. Можно также использовать функционализированные полимерные носители, например носители на основе полистирола, с помощью функциональных групп которых, например аммониевых или гидроксильных групп, может быть фиксирован, по меньшей мере, один из каталитических компонентов.

В предпочтительном варианте получения каталитической системы на носителе, по меньшей мере, одно из новых металлоорганических соединений переходного металла формулы (I) приводят в контакт в подходящем растворителе, по меньшей мере, с одним сокатализатором в качестве активирующего или катинообразующего соединения с получением растворимого или нерастворимого, предпочтительно растворимого продукта реакции, аддукта или смеси.

Полученный таким образом состав затем смешивают с дегидратированным или пассивированным материалом носителя, удаляют растворитель и полученную каталитическую систему металлоорганического соединения переходного металла на носителе сушат с обеспечением того, что растворитель полностью или почти полностью удаляется из пор материала носителя. Катализатор на носителе обычно получают в виде свободно сыпучего порошка. Примеры промышленного осуществления вышеуказанного способа описаны в WO 96/00243, WO 98/40419 или WO 00/05277.

Другой предпочтительный вариант содержит сначала иммобилизацию сокатализатора или катинообразующего соединения на материале носителя и затем приведение указанного сокатализатора на носителе или указанного катинообразующего соединения в контакт с металлоорганическим соединением переходного металла, согласно настоящему изобретению.

Поэтому рассматриваемые системы сокатализаторов аналогичным образом включают комбинации, которые получаются при комбинировании следующих компонентов:

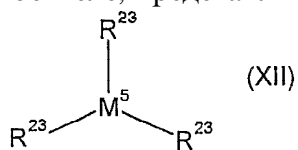
1-й компонент - по меньшей мере, одно определенное соединение бора или алюминия;

2-й компонент - по меньшей мере, одно незаряженное соединение, которое имеет, по меньшей мере, один кислотный водородный атом;

3-й компонент - по меньшей мере, один носитель, предпочтительно неорганический оксидный носитель; и, необязательно,

4-й компонент - основание, предпочтительно органическое азотсодержащее основание, такое как амин, производное анилина или азотный гетероцикл.

Соединения бора или алюминия, используемые в получении сокатализаторов на носителе, представляют собой, предпочтительно, соединения формулы (XII):



где

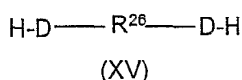
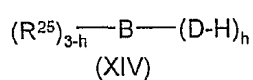
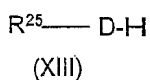
радикалы  $R^{23}$  являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой водород, галоген,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_1$ - $C_{20}$ -галогеналкил,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкокси,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил,  $C_6$ - $C_{20}$ -галогенарил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арилокси,  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил,  $C_7$ - $C_{40}$ -галогенарилалкил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил,  $C_7$ - $C_{40}$ -галогеналкиларил или  $OSiR^{24}_3$ -группу, где

радикалы  $R^{24}$  являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой водород, галоген,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_1$ - $C_{20}$ -галогеналкил,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкокси,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил,  $C_6$ - $C_{20}$ -галогенарил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арилокси,  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил,  $C_7$ - $C_{40}$ -галогенарилалкил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил,  $C_7$ - $C_{40}$ -галогеналкиларил, предпочтительно водород,  $C_1$ - $C_8$ -алкил или  $C_7$ - $C_{20}$ -арилалкил; и

$M^5$  представляет собой бор или алюминий, предпочтительно алюминий.

Особенно предпочтительными соединениями формулы (XII) являются триметилалюминий, триэтилалюминий и триизобутилалюминий.

Незаряженные соединения, которые имеют, по меньшей мере, один кислотный водородный атом и могут взаимодействовать с соединениями формулы (XII), представляют собой, предпочтительно, соединения формул (XIII), (XIV) или (XV):



где

радикалы  $R^{25}$  являются одинаковыми или различными, и каждый из них представляет собой водород, галоген, не содержащий бор органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, например,  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_1$ - $C_{20}$ -галогеналкил,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкокси,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил,  $C_6$ - $C_{20}$ -галогенарил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арилокси,  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил,

$C_7$ - $C_{40}$ -галогенарилалкил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил,  $C_7$ - $C_{40}$ -галогеналкиларил,  $Si(R^{27})_3$ -радикал или  $CH(Si(R^{27})_3)_2$ -радикал, где

$R^{27}$  представляет собой не содержащий бор органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода, например  $C_1$ - $C_{20}$ -алкил,  $C_1$ - $C_{20}$ -галогеналкил,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкокси,  $C_6$ - $C_{20}$ -арил,  $C_6$ - $C_{20}$ -галогенарил,  $C_6$ - $C_{20}$ -арилокси,  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкил,  $C_7$ - $C_{40}$ -галогенарилалкил,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларил,  $C_7$ - $C_{40}$ -галогеналкиларил, и

$R^{26}$  представляет собой двухвалентную органическую группу, имеющую от 1 до 40 атомов углерода, например  $C_1$ - $C_{20}$ -алкилен,  $C_1$ - $C_{20}$ -галогеналкилен,  $C_6$ - $C_{20}$ -арилен,  $C_6$ - $C_{20}$ -галогенарилен,  $C_7$ - $C_{40}$ -арилалкилен,  $C_7$ - $C_{40}$ -галогенарилалкилен,  $C_7$ - $C_{40}$ -алкиларилен,  $C_7$ - $C_{40}$ -галогеналкиларилен;

D представляет собой элемент группы 16 Периодической системы элементов или NR<sup>28</sup>-группу, где

R<sup>28</sup> представляет собой водород или углеводородный C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-радикал, такой как C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкил или C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, или представляет собой, предпочтительно, кислород; и h равно 1 или 2.

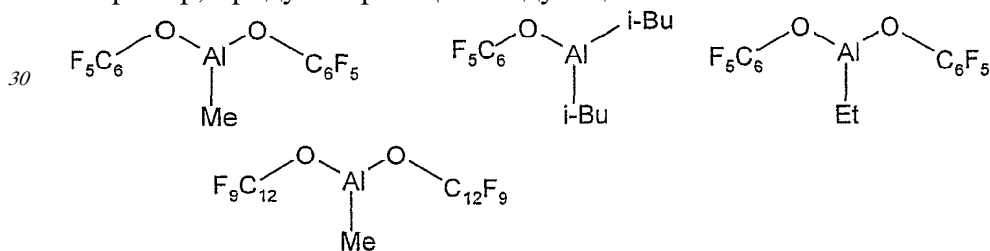
Подходящие соединения формулы (XIII) включают воду, спирты, производные фенола, производные тифенола или производные анилина, причем особо важными являются галогенированные и особенно перфторированные спирты и фенолы.

Примерами особенно используемых соединений являются пентафторфенол, 1,1-бис(пентафторфенил)метанол и 4-гидрокси-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-нонафторбифенил.

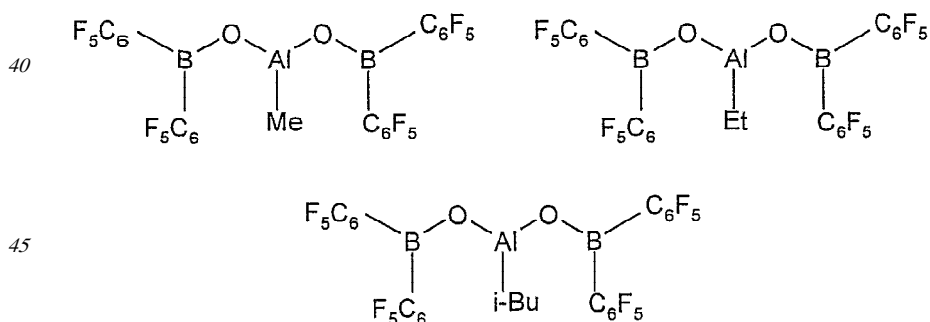
Подходящие соединения формулы (XIV) включают бороновые кислоты и бориновые кислоты, в частности бориновые кислоты, несущие перфторированные арильные радикалы, например (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BOH.

Подходящие соединения формулы (XV) представляют собой дигидроксисоединения, в которых двухвалентная углеродсодержащая группа предпочтительно галогенирована, в частности перфторирована. Примером такого соединения является 4,4'-дигидрокси-2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенилгидрат.

Примерами комбинаций соединений формулы (XII) с соединениями формулы (XIII) или (XV) являются триметилалюминий/пентафторфенол, триметилалюминий/1-бис(пентафторфенил)метанол, триметилалюминий/4-гидрокси-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-нонафторбифенил, триэтилалюминий/пентафторфенол, триизобутилалюминий/пентафторфенол и триэтилалюминий/4,4'-дигидрокси-2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенилгидрат, дающих, например, продукты реакции следующего типа:



Примерами продуктов реакции от взаимодействия, по меньшей мере, одного соединения формулы (XII) с, по меньшей мере, одним соединением формулы (XIV) являются



В принципе, компоненты могут быть объединены любым способом.

Если желательно, продукты реакции в результате взаимодействия, по меньшей мере, одного соединения формулы (XII) с, по меньшей мере, одним соединением формул (XIII), (XIV) или (XV) и, необязательно, органическим азотсодержащим основанием дополнительно комбинируются с металлоорганическим соединением

формул (VII), (VIII), (IX) и/или (XI) с образованием вместе с носителем системы сокатализатора на носителе.

В предпочтительном варианте смешивают 1-й компонент, например соединения формулы (XII), и 2-й компонент, например соединения формул (XIII), (XIV) или (XV),  
отдельно смешивают носитель как 3-й компонент и основание как 4-й компонент, и две смеси затем взаимодействуют друг с другом, причем взаимодействие, предпочтительно, имеет место в среде инертного растворителя или суспензии. Образованный сокатализатор на носителе может быть освобожден (очищен) от среды инертного растворителя или суспензии перед его взаимодействием с новым металлоорганическим соединением переходного металла формулы (I) и, если желательно, с соединением металла формулы (XI) с получением каталитической системы.

Аналогично можно сначала форполимеризовать твердый катализатор с  $\alpha$ -олефинами, предпочтительно линейными  $C_2$ - $C_{10}$ -1-алкенами и, в частности этиленом или пропиленом, и затем использовать полученный форполимеризованный твердый катализатор в фактической полимеризации. Массовое отношение твердого катализатора, используемого в форполимеризации, к полимеризуемому мономеру обычно находится в интервале от 1:0,1 до 1:200.

Кроме того, небольшое количество олефина, предпочтительно  $\alpha$ -олефина, например винилциклогексана, стирола или фенилдиметилвинилсилана в качестве модифицирующего компонента, антистатика или подходящего инертного соединения, такого как воск или масло, может быть введено в виде добавки в процессе или после получения каталитической системы на носителе. Мольное отношение добавок к металлоорганическому соединению переходного металла, согласно настоящему изобретению, составляет обычно от 1:1000 до 1000:1, предпочтительно от 1:5 до 20:1.

Новые металлоорганические соединения переходного металла формулы (I) или каталитические системы, в которых они присутствуют, являются подходящими для полимеризации или сополимеризации олефинов.

Настоящее изобретение поэтому также предусматривает способ получения полиолефинов полимеризацией или сополимеризацией, по меньшей мере, одного олефина в присутствии каталитической системы, содержащей, по меньшей мере, одно из новых металлоорганических соединений переходного металла формулы (I).

Обычно каталитическая система используется вместе с другим соединением металла формулы (XI), которое может отличаться от соединения или соединений металла формулы (XI), используемых в получении каталитической системы, для полимеризации или сополимеризации олефинов. Другое соединение металла обычно вводится в среду мономера или суспензии и служит для очистки мономера от веществ, которые могут ухудшать каталитическую активность. В каталитическую систему в способе полимеризации можно вводить одно или несколько других сокаталитических, или катинообразующих, соединений.

Олефинами могут быть функционализированные соединения с олефиновой ненасыщенностью, такие как сложноэфирные или амидные производные акриловой или метакриловой кислоты, например акрилаты, метакрилаты или акрилонитрил, или неполярные олефиновые соединения, включая арилзамещенные  $\alpha$ -олефины.

Предпочтение отдается полимеризующимся олефинам формулы  $R^m-CH=CH-R^n$ , где  $R^m$  и  $R^n$  являются одинаковыми или различными и представляют собой, каждый, водород или органический радикал, в частности углеводородный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, в частности от 1 до 10 атомов углерода, или  $R^m$  и  $R^n$

вместе с атомами, соединяющими их, могут образовать одно или несколько колец.

Примерами таких олефинов являются 1-олефины, имеющие от 2 до 40, предпочтительно от 2 до 10, атомов углерода, например этилен, пропилен, 1-бутилен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен или 4-метил-1-пентен, или незамещенные или замещенные винилароматические соединения, такие как стирол и производные стирола, или диены, такие как 1,3-бутадиен, 1,4-гексадиен, 1,7-октадиен, 5-этилиден-2-норборнен, норборнадиен, этилнорборнадиен, или циклические олефины, такие как норборнен, тетрациклододецен или метил-норборнен. Предпочтение отдается этилену, пропилену, 1-бутилену, 1-гексену или 4-метил-1-пентену.

Каталитическая система настоящего изобретения особенно предпочтительно используется для гомополимеризации пропилена или этилена или для сополимеризации этилена с  $C_3$ - $C_8$ - $\alpha$ -олефинами, такими как пропилен, 1-бутилен, 1-пентен, 1-гексен и/или 1-октен, и/или циклическими олефинами, такими как норборнен, и/или диенами, имеющими от 4 до 20 атомов углерода, например, 1,4-гексадиеном, норборнадиеном, этилиден-норборненом или этилнорборнадиеном, или, наиболее предпочтительно для сополимеризации пропилена с этиленом и/или 1-бутиленом. Примерами таких сополимеров являются сополимеры пропилен-этилен, пропилен-1-бутилен, этилен-1-гексен, этилен-1-октен и тройные сополимеры этилен-пропилен-этилиденнорборнен или этилен-пропилен-1,4-гексадиен.

Полимеризация может быть выполнена известным образом в массе, в суспензии, в газовой фазе или в суперкритической среде в обычных реакторах, используемых для полимеризации олефинов. Она может осуществляться периодически или, предпочтительно, непрерывно в одну или несколько стадий. Возможными являются все способы: в растворе, в суспензии, в газовой фазе с перемешиванием или в газовой фазе с псевдооживленным слоем. В качестве среды растворителя или суспензии можно использовать инертные углеводороды, например изобутан или еще сами мономеры.

Полимеризация может осуществляться при температурах от  $-60$  до  $300^\circ\text{C}$  и давлениях в интервале от 0,5 до 3000 бар. редпочтение отдается температурам в интервале от  $50$  до  $200^\circ\text{C}$ , в частности от  $60$  до  $100^\circ\text{C}$ , и давлениям в интервале от 5 до 100 бар, в частности от 15 до 70 бар. Среднее время пребывания составляет обычно от 0,5 до 5 ч, предпочтительно от 0,5 до 3 ч. В полимеризации может использоваться водород в качестве регулятора молекулярной массы и/или для увеличения активности. Кроме того, также могут использоваться обычные добавки, такие как антистатик. Для полимеризации каталитическая система настоящего изобретения может использоваться непосредственно, т.е. она вводится в чистом виде в полимеризационную систему, или она предварительно смешивается с инертными компонентами, такими как парафины, масла или воски, для улучшения дозируемости.

Новые металлоорганические соединения переходного металла формулы (I) или каталитические системы, в которых они присутствуют, являются особенно используемыми для получения смесей полипропилен/сополимер пропилен-этилен.

Настоящее изобретение поэтому дополнительно предусматривает способ получения смесей полипропилен/сополимер пропилен-этилен в присутствии каталитической системы, как описано выше.

Полимеры (далее также (со)полимеры), полученные с использованием каталитической системы настоящего изобретения, характеризуются однородной морфологией частиц и не содержат фракции очень мелких частиц. В полимеризации с использованием каталитической системы настоящего изобретения отсутствуют

отложения и комки материала.

(Со)полимеры, полученные с использованием каталитической системы настоящего изобретения, включают как гомополимеры, так и статистические сополимеры пропилена. Их молекулярная масса  $M_w$  (определенная гелепроникающей хроматографией) находится в интервале от 100000 до 1000000 г/моль, и их  $M_w/M_n$  (определенная гелепроникающей хроматографией) находится в интервале от 1,8 до 4,0, предпочтительно от 1,8 до 3,5. Статистические сополимеры пропилена содержат зависимые количества мономеров, которые могут быть сополимеризованы с пропиленом, например  $C_2$ - $C_8$ -алк-1-ены, такие как этилен, 1-бутилен, 1-пентен, 1-гексен или 4-метил-1-пентен. Также можно использовать два или несколько различных сомономеров, которые в этом случае дают, например, статистические терполимеры (тройные сополимеры).

Каталитическая система настоящего изобретения, в частности, используется для получения гомополимеров пропилена или сополимеров пропилена с до 50 мас.% других сополимеризованных 1-алкенов, имеющих до 8 атомов углерода. Соплимеры пропилена представляют собой статистические сополимеры, или блок-сополимеры, или ударопрочные сополимеры. Если сополимеры пропилена имеют статистическую структуру, они обычно содержат до 50 мас.%, предпочтительно до 15 мас.%, особенно предпочтительно до 5 мас.%, других 1-алкенов, имеющих до 8 атомов углерода, в частности этилена, 1-бутилена, 4-метил-1-пентена или смеси этилена и 1-бутилена, этилена и 1-гексена или этилена и 4-метил-1-пентена.

Соплимеры, полученные с использованием каталитической системы настоящего изобретения, могут также представлять собой блок-сополимеры или ударопрочные сополимеры пропилена, которые получают при получении на первой стадии гомополимера пропилена или статистического сополимера пропилена с от 0,001 до 15 мас.%, предпочтительно, от 0,01 до 6 мас.%, других 1-алкенов, имеющих до 8 атомов углерода (например, этилена, 1-бутилена, 1-гексена, 1-октена, 4-метил-1-пентена) и затем на второй стадии при полимеризации сополимера пропилен-этилен, который имеет содержание этилена от 15 до 80 мас.% и, если желательно, другие  $C_4$ - $C_8$ -алк-1-ены (например, 1-бутилен, 1-гексен, 1-октен, 4-метил-1-пентен) на этом. В общем случае количество полимеризованного сополимера пропилен-этилен (который может содержать 1-бутилен, 1-гексен, 1-октен, 4-метил-1-пентен в качестве других мономеров) является таким, что сополимер, полученный на второй стадии, составляет от 3 до 60 мас.% конечного продукта.

Гомополимеры и сополимеры пропилена, полученные с использованием каталитической системы настоящего изобретения, имеют содержание диад с мезоконфигурацией (определенное с помощью  $^{13}C$ -ЯМР-спектроскопии, смотри примеры) не менее 90%, предпочтительно не менее 95%, и особенно предпочтительно не менее 97%.

Статистические сополимеры, полученные с использованием одноцентровых катализаторов (например, металлоценовых катализаторов), имеют ряд особых свойств по сравнению, например, с сополимерами, полученными с помощью катализаторов Циглера-Натта и имеющими сравнимое содержание сомономера.

Так, сополимеры, полученные с помощью одноцентровых катализаторов, имеют распределение сомономера, которое является однородным по спектру их молекулярной массы. Такое распределение может быть определено, например, с помощью метода ГПХ-ИК (GPC-IR).

В сополимерах, полученных с помощью одноцентровых катализаторов,

сомомеры распределены статистически, тогда как в случае сополимеров, полученных с помощью катализаторов Циглера-Натта, сомономер имеет тенденцию входить в состав блоков даже при низких содержаниях сомономера. Содержание сомономера колеблется только в небольшой степени, если фракции составляют

5 достаточно большую долю (не менее 10%) всего полимера. В случае сополимеров, полученных с использованием каталитической системы согласно настоящему изобретению, содержание сомономера колеблется максимально на 10%, предпочтительно максимально на 5%, особенно предпочтительно максимально на

10 1,5%, среди фракций, составляющих достаточно большую долю.

Сополимеры, полученные с помощью одноцентровых катализаторов, имеют узкое молекулярно-массовое распределение в реакторе (обычно  $M_w/M_n \leq 3,0$ ). Сополимеры, полученные с помощью катализаторов Циглера-Натта, имеют более широкое молекулярно-массовое распределение в реакторе.

15 Кроме того, сополимеры, полученные с помощью одноцентровых катализаторов, имеют низкую пропорцию растворимого материала. Когда вводится 10 мол.% этилена, пропорция материала, растворимого в простом эфире, составляет менее 5 мас.%.

20 Кроме того, комбинация вышеуказанных характеристик приводит к полимерам (гомополимерам и сополимерам), полученным с использованием каталитической системы настоящего изобретения, элюируемым в узком температурном интервале при ФЭВТ (TREF) (фракционировании элюированием при возрастании температуры). В случае гомополимеров и статистических сополимеров, полученных с использованием

25 каталитической системы настоящего изобретения, от 80 до 100 мас.% элюируется в температурном интервале, который расположен от температуры на 15°C ниже до температуры на 15°C выше, чем температура, при которой имеет место максимальное элюирование ("пиковая температура"). Интервал, предпочтительно, распространяется

30 от температуры на 15°C ниже до температуры на 10°C выше пиковой температуры, и, особенно предпочтительно, от температуры на 10°C ниже до температуры на 10°C выше пиковой температуры.

Полимеры (гомополимеры и сополимеры), полученные с использованием каталитической системы настоящего изобретения, являются подходящими для

35 получения твердых и жестких формованных тел, волокон, нитей, литевых деталей, пленок, пластин или больших полых тел (например, труб), имеющих высокую разрывную прочность. Формованные детали показывают, в частности, высокую ударную прочность даже при температурах ниже 20°C в сочетании с высокой

40 жесткостью.

Формованные тела (например, литевые изделия), содержащие блок-сополимеры или ударопрочные сополимеры, полученные с использованием каталитической системы настоящего изобретения, обычно получают традиционными способами литья под давлением, известными специалистам в данной области техники, и они имеют

45 новую комбинацию свойств жесткости, ударной прочности и прозрачности, а также показывают малое побеление под напряжением.

Модуль упругости как мера жесткости сополимеров, полученных с использованием каталитической системы настоящего изобретения, определенный испытанием на

50 растяжение в соответствии с ISO 527, обычно находится в интервале от 500 до 6000 МПа, предпочтительно в интервале от 800 до 2000 МПа, особенно предпочтительно в интервале от 900 до 1400 МПа.

Ударная прочность по Шарпи как мера ударной прочности сополимеров,

полученных с использованием каталитической системы настоящего изобретения, определенная в соответствии с ISO 179-2/1eU, составляет  $>200$  кДж/м<sup>2</sup> при 23°C и  $>200$  кДж/м<sup>2</sup> при -20°C. Предпочтение отдается отсутствию разрушения испытываемого образца, регистрируемому при 23°C.

Мутность как комплементарное значение прозрачности (% прозрачности + % мутности = 100%), определенная в соответствии с ASTM D 1003, для сополимеров, полученных с использованием каталитической системы настоящего изобретения, составляет предпочтительно менее 40%, особенно предпочтительно менее 30%.

Литьевые изделия, полученные из вышеуказанных полимеров, обычно содержат традиционные добавки, известные специалистам в данной области техники, например, стабилизаторы, смазки и добавки, улучшающие высвобождение из формы, наполнители, зародышеобразователи, антистатики, пластификаторы, красители, пигменты или антипирены, в обычных количествах. Обычно их вводят в процессе гранулирования продукта, полученного в порошкообразной форме при полимеризации.

Традиционные стабилизаторы включают антиоксиданты, такие как стерически затрудненные фенолы, стабилизаторы переработки, такие как фосфиты или фосфониты, кислотные поглотители, такие как стеарат кальция либо стеарат цинка или дигидротальцит, стерически затрудненные амины, или УФ-стабилизаторы. Обычно композиции сополимеров пропилена, согласно настоящему изобретению, содержат один или несколько стабилизаторов в количествах до 2 мас. %.

Подходящими смазками и добавками, улучшающими высвобождение из формы, являются, например, жирные кислоты, соли кальция или цинка жирных кислот, амиды жирных кислот или низкомолекулярные полиолефиновые воски, которые обычно используются в концентрациях до 2 мас. %.

Возможными наполнителями являются, например, тальк, мел или стеклянные волокна, которые обычно используются в количествах до 50 мас. %.

Подходящими зародышеобразователями являются, например, неорганические добавки, такие как тальк, кремнезем или каолин, соли монокарбоновых или поликарбоновых кислот, например бензоат натрия или трет-бутилбензоат алюминия, дибензилиденсорбит или его C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкилзамещенные производные, такие как метил-, этил- или диметилдибензилиденсорбит, или соли диэфиров фосфорной кислоты, например натрий-2,2'-метиленис-(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат. Содержание зародышеобразователя в пропиленовой полимерной композиции обычно составляет до 5 мас. %.

Такие добавки являются обычно коммерчески доступными и описываются, например, в Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993.

Настоящее изобретение иллюстрируется следующими неограничивающими примерами.

## ПРИМЕРЫ

### Общая часть

Буква "с" в начале номера эксперимента или обозначения вещества означает эксперименты и вещества, которые не соответствуют настоящему изобретению и включены в целях сравнения.

### Получение катализатора

0,206 ммоль металлоцендихлорида добавляют при комнатной температуре к 4,33 ммоль MAO (метилалюмоксан) (раствор 30% концентрации в толуоле, от

фирмы Albemarle). Раствор оставляют выстаиваться до утра при комнатной температуре и затем разбавляют с помощью 10,9 мл толуола. Разбавленный раствор аккуратно добавляют к 10 г кремнезема (Sylopol 948, прокаленный при 600°C, от фирмы Grace). Особое внимание обращают на то, чтобы окрашенный раствор  
 5 однородно распределялся в материале носителя. Через 10 мин колбу, содержащую суспензию катализатора, соединяют с линией вакуума и сушат до тех пор, пока содержание летучих не снизится до менее 5 мас. %.

#### Полимеризация

10 Гомополимеризацию проводят в 10 л реакторе, заполненном 3,5 кг жидкого пропилена. Перед загрузкой в реакторе создают инертную атмосферу с помощью азота. В реактор вводят 8 мл 20 мас. % раствора триэтилалюминия в Exxsol (от фирмы Witco), и смесь перемешивают при 30°C в течение 15 мин. Если добавляют  
 15 водород, его концентрацию устанавливают при 0,5 стандарт. л на 1 л жидкого пропилена. Суспензию соответствующего катализатора в 20 мл Exxsol вводят в реактор. Температуру реактора повышают до 65°C и выдерживают при данной температуре в течение 60 мин. Полимеризацию прекращают сбросом давления из реактора. Полимер сушат до утра при пониженном давлении перед определением его  
 20 характеристик.

Сополимеризацию проводят в 10 л реакторе, заполненном 3,5 кг жидкого пропилена. В реактор вводят 8 мл 20 мас. % раствор триэтилалюминия в Exxsol (от фирмы Witco), и смесь перемешивают при 30°C в течение 15 мин. Суспензию  
 25 соответствующего катализатора в 20 мл Exxsol вводят в реактор. В реактор вводят этилен (суммарно 160 г). Температуру реактора повышают до 65°C и выдерживают при данной температуре в течение 60 мин. Давление в реакторе поддерживают при 32 бар непрерывной подачей этилена (около 47 г дополнительно введенного этилена). Полимеризацию прекращают сбросом давления из реактора. Полимер сушат до утра  
 30 при пониженном давлении перед определением его характеристик.

#### Общие методики по обработке и синтезу воздухо- и влагочувствительных веществ

Синтез и обработку металлоорганических соединений и катализаторов осуществляют с исключением воздуха и влаги в атмосфере аргона (бокс с резиновыми  
 35 перчатками и технология Шленка). Все используемые растворители перед использованием продувают аргоном и сушат над молекулярными ситами. Тетрагидрофуран (ТГФ), диэтиловый эфир и толуол сушат над смесью натрия/бензофенон, пентан сушат над смесью натрия/бензофенон/триглим, и дихлорметан сушат над гидридом кальция при кипячении с обратным холодильником  
 40 в течении нескольких часов, и растворители затем отгоняют и хранят над молекулярными ситами 4А.

Безводные алюминийтрихлорид, индан (95% чистоты) и 2-бромизобутирилбромид (98% чистоты) поставляются фирмой Aldrich Chemical Company.

45 Масс-спектры определяют с использованием прибора Hewlett Packard серии 6890, оборудованного масс-анализатором серии 5973 (EI, 70 эВ).

ЯМР-спектры органических и металлоорганических соединений снимают на ЯМР-спектрометре Varian Unity-300 при комнатной температуре. Химические сдвиги регистрируются относительно SiMe<sub>4</sub>.

#### Определение температуры плавления

Температуру плавления T<sub>пл</sub> (T<sub>м</sub>) определяют с помощью метода ДСК в соответствии со стандартом ISO 3146 в первой фазе нагревания при скорости

нагревания 20°С/мин до 200°С, динамической кристаллизацией при охлаждении со скоростью охлаждения 20°С/мин до 25°С и во второй фазе нагревания при скорости нагревания 20°С/мин снова до 200°С. Температура плавления тогда представляет собой температуру, при которой кривая энтальпии по отношению к температуре, измеренной во второй фазе нагревания, показывает максимум.

#### Гельпроникающая хроматография

Гельпроникающую хроматографию осуществляют при 145°С в 1,2,4-трихлорбензоле с использованием ГПХ-прибора Waters 150°С. Оценку данных осуществляют с использованием компьютерной программы Win-GPC от HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Колонки калибруют с помощью полипропиленовых эталонов, имеющих молекулярные массы в интервале от 100 до 10<sup>7</sup> г/моль. Определяют среднемассовую молекулярную массу ( $M_w$ ) и среднечисленную молекулярную массу ( $M_n$ ) полимеров. Величина Q представляет собой отношение среднемассовой молекулярной массы ( $M_w$ ) к среднечисленной молекулярной массе ( $M_n$ ).

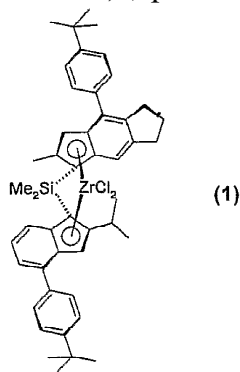
#### Определение характеристической вязкости (I.V.) (XB)

Характеристическую вязкость определяют в вискозиметре Уббелюде PVS 1, снабженном измерительной головкой S5 (и то и другое от Lauda), в декалине при 135°С. Для получения образца 20 мг полимера растворяют в 20 мл декалина при 135°С в течение 2 ч. 15 мл раствора помещают в вискозиметр, и прибор выполняет минимум три измерения во время прогона до получения непротиворечивого результата. XB рассчитывают по временам прогона с помощью зависимости:  $XB = (t/t_0 - 1) \cdot 1/c$ , где  $t$  представляет собой среднее времени прогона раствора,  $t_0$  представляет собой среднее времени прогона растворителя,  $c$  представляет собой концентрацию раствора в г/моль.

#### ПРИМЕРЫ

1.

Диметилсиландиил-(6-метил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)-(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)цирконий дихлорид (1)



#### *1a. Получение 2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (1a)*

50,71 г (377 ммоль) безводного трихлорида алюминия медленно вводят при 0°С в смесь 19,3 г (163 ммоль) индана и 38,3 г 2-бромизобутирилбромида в 500 мл метиленхлорида в течение периода времени 30 мин. Реакционная смесь становится темно-красной. Суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 17 ч и затем выливают на 200 г льда. Фазы разделяют. Органическую фазу промывают один раз 200 мл 1-нормальной хлористоводородной кислоты, дважды каждый раз по 200 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и дважды каждый раз по 200 мл

воды. Органическую фазу сушат над безводным сульфатом натрия и фильтруют. Удаление растворителя при пониженном давлении дает 30 г (99% выход) соединения 1a в виде красновато-коричневого масла. В соответствии с ГХ-МС содержание соединения (1a) в масле составляет 99%.

*1b. Получение 4-бром-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (1b)*

31 г (162 ммоль) 2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (1a) добавляют к суспензии 50 г (0,37 моль) безводного трихлорида алюминия в 200 мл хлороформа при энергичном перемешивании при 0°C. После перемешивания в течение одного часа к смеси по каплям добавляют при 0°C раствор 8 мл (160 ммоль) брома в 20 мл хлороформа, и смесь затем перемешивают до утра. Реакционную смесь выливают в 500 г смеси лед/вода. Органическую фазу отделяют, промывают 5% раствором бикарбоната натрия и водой и затем сушат над сульфатом магния. Фильтрация и удаление растворителя при пониженном давлении дает 51 г красного масла.

ГХ-МС-анализ показывает, что в масле содержится 84% желаемого соединения (1b) и 14% дибромидного побочного продукта. Смесь разделяют хроматографией на колонках на силикагеле с использованием этиленхлорида в качестве растворителя для элюирования. Это дает 18,7 г (44% выход) соединения (1b).

<sup>1</sup>H ЯМР (d<sub>1</sub>-хлороформ): 7,48 (с, 1H), 3,28 (дд, 1H), 2,98 (м, 4H), 2,74 (м, 1H), 2,59 (дд, 1H), 2,15 (т, 2H), 1,32 (д, 3H).

<sup>13</sup>C ЯМР (d<sub>1</sub>-хлороформ): 208,19, 152,44, 151,81, 145,78, 137,09, 118,72, 117,84, 42,34, 35,48, 34,34, 33,19, 25,64, 16,24.

*1c. Получение*

*4-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (1c)*

0,3 г ацетата палладия (3 мол.%) и 0,7 г трифенилфосфина (6 мол.%) вводят в хорошо перемешанную смесь 12 г (0,045 моль)

4-бром-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (1b), 11,2 г (0,063 моль)

трет-бутилфенилбороновой кислоты и 13,4 г (0,126 моль) карбоната натрия в 170 мл диметоксиэтана ((ДМЭ) (DME))/56 мл воды. Реакционную смесь кипятят с обратным

холодильником в течение 6 ч, выливают в воду и экстрагируют метиленхлоридом (5-100 мл). Объединенные органические фазы промывают раствором карбоната

натрия и водой и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя неочищенный продукт хроматографируют на силикагеле (гексан/хлороформ от 4/1 до 1/1). Это дает 10 г (70% выход) соединения (1c) в виде вязкого масла.

<sup>1</sup>H ЯМР (d<sub>1</sub>-хлороформ): 7,59 (с, 1H), 7,46 (д, 8,3 Гц, 2H), 7,40 (д, 8,2 Гц, 2H), 3,21 (м, 1H), 2,99 (дд, 2H), 2,84 (дд, 2H), 2,69 (м, 1H), 2,56 (м, 1H), 2,07 (м, 2H), 1,38 (с, 9H), 1,26 (д, 7,2 Гц, 3H).

*1d. Получение 4-(4-трет-бутилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена (1d)*  
10 г (0,031 моль)

4-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (1c)

добавляют по каплям при 0°C к раствору 0,6 г (0,016 моль) литийалюминийгидрида в 100 мл диэтилового эфира. Полученную реакционную смесь согревают до

комнатной температуры и перемешивают в течение еще одного часа. Добавляют 50 мл хлористоводородной кислоты 5% концентрации. Органическую фазу отделяют,

промывают дважды водой и сушат над сульфатом магния. Остаток растворяют в 200 мл бензола и после добавления 0,5 г пара-толуолсульфокислоты кипятят с обратным холодильником в течение 15 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, промывают 5% раствором бикарбоната натрия и сушат над сульфатом магния.

Выпаривание растворителя дает чистый

4-(4'-трет-бутилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен с количественным выходом.

<sup>1</sup>H ЯМР (d<sub>1</sub>-хлороформ): 7,41 (д, 8,2 Гц, 2H), 7,30 (д, 8,2 Гц, 2H), 7,10 (с, 1H), 6,45-6,43 (м, 1H), 3,29, 3,17 (с, 2H), 2,95 (дд, 2H), 2,78, 2,84 (дд, 2H), 2,06 (с, 3H), 2,02 (м, 2H), 1,36 (с, 9H).

#### 1e. Получение

диметилсиландиил-(4-(4'-трет-бутилфенил)-

6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-индена) (1e)

6,5 г (21,5 ммоль)

4-(4'-трет-бутилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена (1d) и 60 мг цианида меди(I) вместе с 200 мл диэтилового эфира помещают в реакционный сосуд и добавляют при -70°C 10 мл (25 ммоль) раствора н-бутиллития в гексане (2,5 молярный). Реакционную смесь затем согревают до комнатной температуры и перемешивают в течение еще одного часа. Реакционную смесь снова охлаждают до -70°C. В течение периода времени 1 ч добавляют раствор 8,5 г (22 ммоль)

2-изопропил-7-(4'-трет-бутил-фенил)-1-инденилдиметилхлорсилана (который был получен способом, описанным в WO 01/48034, пример 5, стр. 58) в 200 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивают до утра при комнатной температуре. Добавляют 60 мл воды и фазы разделяют. Органическую фазу промывают 100 мл воды. Объединенные водные фазы экстрагируют дважды общим количеством 100 мл диэтилового эфира. Объединенные органические фазы сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток сушат в вакууме, создаваемом масляным насосом, и выделяют 14 г вязкого масла. Неочищенный продукт очищают хроматографией на силикагеле (гексан/хлороформ=5/1). Это дает 9 г (64% выход) лигандной системы (1e) в виде смеси изомеров с двойной связью в виде вязкого масла.

<sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 7,51-7,15 (м, 12H), 6,85, 6,83 (с, 1H), 6,59, 6,57 (с, 1H), 4,01, 3,89, 3,68 (с, 2H), 2,95-2,85 (м, 4H), 2,75-2,63 (м, 1H), 2,22, 2,11 (с, 3H), 2,06-2,00 (м, 2H), 1,38, 1,39, 1,40 (с, 18 H), 1,28-1,26 (д, 3H), 1,12-1,09 (д, 3H), -0,23, -0,22, -0,16 (с, 6H).

МС (прямая): M<sup>+</sup> = 648 (C<sub>47</sub>H<sub>56</sub>Si).

#### 1. Получение

диметилсиландиил-(6-метил-4-(4'-трет-бутилфенил)-

1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-

1-инденил)цирконий дихлорида (1)

3,8 мл (9,6 ммоль) раствора н-бутиллития в толуоле (2,5 молярный) добавляют при -70°C к раствору 3,1 г (4,8 ммоль)

диметилсиландиил-(4-(4'-трет-бутилфенил)-

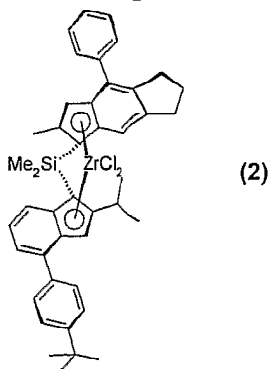
6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-

1-индена) (1e) в 100 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь затем перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч. Реакционную смесь снова охлаждают до -70°C. Добавляют суспензию 1,1 г (4,8 ммоль) тетрахлорида циркония в 50 мл н-пентана, и реакционную смесь медленно согревают до комнатной температуры и перемешивают до утра. Оранжевый осадок отделяют фильтрацией через обратимую фритту G3 и промывают 10 мл диэтилового эфира. Оранжевый остаток в обратимой фритте сушат в вакууме, создаваемом масляным насосом, с получением 3,2 г комплекса (1) в виде смеси псевдорацемическая форма/псевдомезо-форма.

Перекристаллизация из толуола дает 540 мг (14% выход) псевдорацемического соединения (1).

$^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 6,67 (д, 1H), 6,62-7,60 (м, 2H), 7,49-7,47 (м, 6H), 7,41 (с, 1H), 7,33 (д, 1H), 6,07 (дд, 1H), 6,98 (с, 1H), 6,65 (с, 1H), 3,36 (септет, 1H), 3,00-2,95 (м, 3H), 2,86-2,80 (м, 1H), 2,91 (с, 3H), 2,00 (м, 2H), 1,354, 1,347 (с, 18H), 1,34 (с, 6H), 1,11 (д, 3H), 1,05 (д, 3H).

2. Диметилсиландиил-(6-метил-4-фенил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)  
(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)циркониум дихлорид (2)



2a. Получение 4-фенил-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (2a)

10 г (37,7 ммоль) 4-бром-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (1b), 5,5 г (45,3 ммоль) фенилбороновой кислоты, 8,8 г (80 ммоль) карбоната натрия, 80 мл этиленгликоля и 12 мл воды помещают в защитную атмосферу аргона и нагревают до 80°C. В реакционную смесь добавляют при интенсивном перемешивании свежеприготовленный раствор катализатора - 20 мг ацетата палладия(II), 260 мг тринатриевой соли 3,3',3''-фосфинидинтрис-(бензолсульфокислоты) (TPPTS) в 4 мл воды, и реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 40 мл воды, и этиленгликолевую фазу экстрагируют три раза общим количеством 240 мл толуола. Объединенные органические фазы промывают дважды общим количеством 250 мл водного хлорида натрия и сушат над 150 г сульфата натрия. Удаление растворителей дает 9,6 г коричневого масла, которое постепенно кристаллизуется (97%, ГХ-МС).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,26 (д, 3H), 2,08 (м, 2H), 2,52 (дд, 1H), 2,68 (м, 1H), 2,81 (м, 2H), 3,00 (т, 2H), 3,17 (дд, 1H), 7,31 (д, 2H), 7,39 (дд, 1H), 7,45 (д, 2H), 7,61 (с, 1H).

2b. Получение 4-фенил-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена (2b)

9,6 г (24,4 ммоль) 4-фенил-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (2a) и 2,10 г (55 ммоль) натрийборгидрида в 40 мл толуола загружают в реакционный сосуд. Раствор нагревают до 50°C, медленно добавляют 7 мл метанола, и реакционную смесь перемешивают при 50°C в течение 3 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 12 мл воды и 40 мл 1 н. серной кислоты, и реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин. После разделения фаз водную фазу экстрагируют толуолом. Органическую фазу выпаривают, остаток поглощают в 100 мл толуола и смешивают с 100 мг пара-толуолсульфокислоты. Воду отгоняют из указанной реакционной смеси кипячением с обратным холодильником в течение 2 ч на водном сепараторе до завершения реакции. Реакционную смесь промывают один раз 100 мл насыщенным раствором бикарбоната натрия и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток сушат в вакууме, создаваемом масляным насосом. Это дает 11,5 г коричневого масла. Неочищенный продукт очищают хроматографией на колонках (200 г силикагеля, 1 л смеси гептан:диэтиловый

эфир=9:1).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,04 (т, 2H), 2,08 (с, 3H), 2,77 (т, 2H), 2,97 (т, 2H), 3,15 (с, 2H), 6,47 (с, 1H), 7,13 (с, 1H), 7,35-7,48 (м, 5H).

## 2с. Получение

диметилсиландиил-(4-фенил-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)(2-изопропил-4-(4-трет-бутилфенил)-1-инденила) (2с)

К 10 г (40,6 ммоль) 4-фенил-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена (2b) и 135 мг (1,5 ммоль) цианида меди(I) в 400 мл диэтилового эфира добавляют по каплям при  $-70^\circ\text{C}$  18,7 мл (45 ммоль) 2,5М н-бутиллития в н-гексане. Раствор медленно нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре. Затем к раствору добавляют при  $-70^\circ\text{C}$  14 г (42,8 ммоль) хлор-(2-изопропил-4-(4-третбутил-фенил)инденил)диметилсилана, и раствор нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 5 ч. Полученный снова суспензионный раствор выливают в водный раствор хлорида аммония, и органический слой промывают насыщенным раствором соли, сушат над сульфатом натрия, и выпаривание растворителей дает 23,6 г неочищенного продукта. Его очищают хроматографией на колонках (1200 г силикагеля, 12 л смеси гептан: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ =5:1). Выход: 17,8 г (74%).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): -0,226, -0,157 (с, 6H), 1,10 (м, 3H), 1,25 (м, 3H), 1,393, 1,400 (с, 9H), 2,05 (м, 2H), 2,21 (с, 3H), 2,71 (септет, 1H), 2,86-2,96 (м, 4H), 3,65, 3,69, 3,90, 3,97 (с, 2H), 6,49, 6,53 (с, 1H), 6,81, 6,83 (с, 1H), 7,17-7,51 (м, 13H).

МС (прямая):  $\text{M}^+ = 592 (\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{Si})$ .

## 2. Получение

диметилсиландиил-(6-метил-4-фенил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутил-фенил)-1-инденил)цирконий дихлорида (2)

10,4 г (17,5 ммоль)

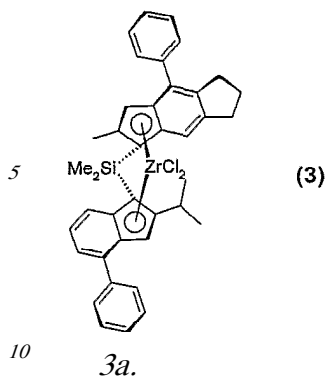
диметилсиландиил-(4-фенил-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)(2-изопропил-4-(4-трет-бутилфенил)-1-инденила) (2с) в 150 мл диэтилового эфира помещают в колбу и добавляют при  $-70^\circ\text{C}$  14 мл (35 ммоль) раствора н-бутиллития (2,5М в н-гексане). После выполнения добавления смесь перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь охлаждают до  $-70^\circ\text{C}$  и добавляют 4,1 г (17,5 ммоль) тетрахлорида циркония, суспендированного в 100 мл н-пентана.

Реакционную смесь постепенно нагревают до комнатной температуры и перемешивают при комнатной температуре до утра. Оранжевый осадок затем отделяют на фритте G3 и промывают 50 мл н-пентана. Оранжевый остаток на фритте сушат в вакууме с получением 5,5 г неочищенного комплекса (псевдорацемическая форма/псевдомезо-форма=85%/15%, выход: 40%). Перекристаллизация из толуола дает 1,14 г чистого псевдорацемического соединения (2).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,07 (д, 3H), 1,10 (д, 3H), 1,32 (с, 6H), 1,37 (с, 9H), 2,00 (м, 2H), 2,20 (с, 3H), 2,82, 2,96 (м, 4H), 3,35 (септет, 1H), 6,65 (с, 1H), 7,01 (с, 1H), 7,06 (дд, 1H), 7,31 (т, 1H), 7,35 (д, 1H), 7,38 (с, 1H), 7,41 (т, 2H), 7,46 (д, 2H), 7,54 (широкий, 2H), 7,62 (д, 1H), 7,64 (д, 2H).

МС (прямая):  $\text{M}^+ = 750 (\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{SiZr})$ .

3. Диметилсиландиил-(6-метил-4-фенил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изопропил-4-фенил-1-инденил)цирконий дихлорид (3)



*Диметил-(4-фенил-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)(2-изопропил-4-фенил-1-инденил)силан (3a)*

К 12,3 г (50 ммоль) 4-фенил-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена (2b) и 150 мг (1,5 ммоль) цианида меди(I) в 450 мл диэтилового эфира добавляют по каплям при -70°C 23 мл (57 ммоль) 2,5М н-бутиллития в н-гексане. Раствор медленно согревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре. Затем к раствору добавляют при -70°C 16,4 г (50 ммоль) хлор-(2-изопропил-4-фенилинденил)диметилсилана, и раствор согревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 5 ч. Полученный снова суспензионный раствор выливают в водный раствор хлорида аммония, и органический слой промывают насыщенным раствором соли, сушат над сульфатом натрия, и выпаривание растворителей дает 28 г неочищенного продукта. Его очищают хроматографией на колонках (800 г силикагеля, 10 л смеси гептан:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=5:1).

Выход: 9,5 г (35%).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): -0,21, -0,17, -0,13 (с, 6H), 1,10 (м, 3H), 1,24 (м, 3H), 2,05 (м, 2H), 2,22 (с, 3H), 2,71 (м, 1H), 2,80-2,98 (м, 4H), 3,67, 3,68, 3,90, 3,99 (с, 2H), 6,49, 6,54 (с, 1H), 6,78 (с, 1H), 7,16-7,57 (м, 14H).

МС (прямая): М<sup>+</sup> = 536 (C<sub>39</sub>H<sub>40</sub>Si).

3. Диметилсиландиил-(6-метил-4-фенил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изопропил-4-фенил-1-инденил)цирконий дихлорид (3)

4,32 г (8,05 ммоль)

диметил-(4-фенил-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)(2-изопропил-4-фенил-1-инденил)силана (3a) в 150 мл диэтилового эфира помещают в колбу и добавляют при -70°C 6,4 мл (16,1 ммоль) раствора н-бутиллития (2,5М в н-гексане). После выполнения добавления смесь перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь охлаждают до -70°C и добавляют 1,9 г (8,05 ммоль) тетрахлорида циркония, суспендированного в 100 мл н-пентана. Реакционную смесь постепенно согревают до комнатной температуры и перемешивают при комнатной температуре до утра. Оранжевый осадок затем отделяют на фритте G3 и промывают 50 мл н-пентана. Оранжевый остаток на фритте сушат в вакууме с получением 2,5 г твердого порошка (псевдорацемическая форма/псевдомезо-форма=89%/11%, выход: 42%). Перекристаллизация продукта из толуола дает чистое псевдорацемическое соединение (3).

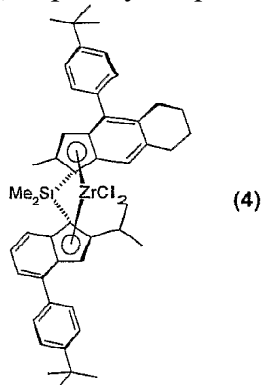
<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,05 (д, 3H), 1,11 (д, 3H), 1,32 (с, 6H), 1,99 (м, 2H), 2,20 (с, 3H), 2,82 (м, 1H), 2,95 (м, 3H), 3,34 (септет, 1H), 6,65 (с, 1H), 6,96 (с, 1H), 7,07 (дд, 1H), 7,31 (т, 1H), 7,34 (т, 1H), 7,35 (д, 1H), 7,38 (с, 1H), 7,42 (м, 4H), 7,53 (широкий, 2H), 7,64 (д, 1H), 7,67 (д, 2H).

МС (прямая):  $M^+ = 694$  ( $C_{39}H_{38}Cl_2SiZr$ ).

4.

Диметилсиландиил-(2-метил-4-

(4-трет-бутилфенил)тетра-гидроциклопента[b]нафталин)(2-изопропил-4-  
(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)цирконий дихлорид (4)



*4a. Получение 2-метил-2,3,5,6,7,8-гексагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-она (4a)*

Метакрилхлорид (37,5 мл, 375 ммоль) добавляют при  $-70^\circ\text{C}$  к хорошо перемешанной суспензии  $AlCl_3$  (100 г, 750 ммоль) в  $CH_2Cl_2$  (600 мл). Через 20 мин добавляют тетрагидронафталин (49,5 г, 375 ммоль). Реакционной смеси позволяют согреться до комнатной температуры, перемешивают ее в течение 16 ч и выливают в смесь ледяная вода/ $HCl$  (1 л/150 мл). Органический слой отделяют, водный слой экстрагируют  $CH_2Cl_2$  (2100 мл). Объединенные органические фазы промывают водой, водным  $NaHCO_3$ , сушат над  $MgSO_4$  и выпаривают. Вакуумной дистилляцией ( $130-140^\circ\text{C}/0,5$  торр) отгоняют смесь кетонов. После хранения в течение 5 дней желаемый изомер отстаивается в виде жидкости и может быть отделен декантацией. Выход: 30 г (40%).

*4b. Получение*

*4-бром-2-метил-2,3,5,6,7,8-гексагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-она (4b)*

2-метил-2,3,5,6,7,8-гексагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-он (3a) (30 г, 150 ммоль) в  $CH_2Cl_2$  (50 мл) добавляют при  $-20^\circ\text{C}$  к суспензии  $AlCl_3$  (40 г, 300 ммоль) в  $CH_2Cl_2$  (250 мл). После 20 мин перемешивания добавляют  $Br_2$  (7,7 мл, 150 ммоль). Реакционной смеси позволяют согреться до комнатной температуры, перемешивают ее в течение 16 ч и выливают в смесь ледяная вода/ $HCl$  (500 мл/70 мл). Органическую фазу отделяют, водную фазу экстрагируют  $CH_2Cl_2$  (два раза по 50 мл), объединенные органические фракции промывают водой, водным  $KHCO_3$ , сушат над  $MgSO_4$  и выпаривают. Остаток подвергают вакуумной перегонке ( $175-180^\circ\text{C}/0,5$  торр) с выходом 31 г (74%) продукта.

*4с. Получение*

*4-(4-третбутилфенил)-2-метил-2,3,5,6,7,8-гексагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-она (4с)*

$Pd(OAc)_2$  (0,74 г, 3% мол.) и  $PPh_3$  (1,73 г, 6% мол.) добавляют к хорошо перемешиваемой смеси 2-метил-2,3,5,6,7,8-гексагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-она (4b) (31 г, 110 ммоль), трет-бутилфенилбороновой кислоты (26,7 г, 150 ммоль) и  $Na_2CO_3$  (31,8 г, 300 ммоль) в ДМЭ (380 мл)/ $H_2O$  (130 мл). Полученную смесь кипятят с обратным холодильником с перемешиванием в течение 6 ч, охлаждают, выливают в воду (700 мл) и экстрагируют

бензолом (4 раза по 100 мл). Полученный раствор фильтруют и выпаривают. Продукт получают хроматографией на колонках (силикагель 60, гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ =1:1). Выход: 18,3 г (50%).

#### 4d. Получение

9-(4-третбутилфенил)-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]нафталина (4d)

$\text{LiAlH}_4$  (0,95 г, 25 ммоль) добавляют при  $-20^\circ\text{C}$  к раствору 4-(4-третбутилфенил)-2-метил-2,3,5,6,7,8-гексагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-она (16,6 г, 50 ммоль) в  $\text{Et}_2\text{O}$  (150 мл). Полученной смеси позволяют согреться до комнатной температуры, и перемешивают ее в течение дополнительного 1 ч. Затем добавляют 5%  $\text{HCl}$  (100 мл), полученную смесь экстрагируют  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 раза по 50 мл). Органические объединенные фазы промывают водой, сушат над  $\text{MgSO}_4$  и выпаривают. Добавляют бензол (300 мл) и пара-толуолсульфокислоту (p-TSA) (0,5 г), и полученный раствор кипятят с обраным холодильником с помощью насадки Дина-Старка (контроль тонкослойной хроматографией ((TLC) (TCX)), бензол/ $\text{EtOAc}$ =4:1) в течение 4 ч. Затем полученный раствор промывают водой, водным  $\text{KHCO}_3$ , водой, сушат над  $\text{MgSO}_4$ , пропускают через силикагель и выпаривают с получением 12,8 г (81%) продукта.

#### 4e. Получение

[4-(4-трет-бутилфенил)-2-изопропил-1H-инден-1-ил][4-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил]диметилсилана (4e)

#### Раствор

9-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]нафталина (4d) (2,97 г, 9,38 ммоль) в  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 мл) охлаждают до  $-60^\circ\text{C}$  и добавляют n-BuLi (1,6М в гексане, 6,04 мл, 9,67 ммоль). Полученной смеси позволяют согреться до комнатной температуры, перемешивают ее в течение 3 ч, охлаждают до  $-60^\circ\text{C}$ , и вводят  $\text{CuCN}$  (50 мг, 0,55 ммоль). Через 15 мин добавляют раствор хлор-(4-(4-трет-бутилфенил)-2-изопропил-1H-инден-1-ил)диметилсилана (9,67 ммоль) в  $\text{Et}_2\text{O}$  (24 мл), и полученной смеси позволяют согреться до комнатной температуры, и перемешивают ее в течение 16 ч. Добавляют воду (5 мл) и гексан (200 мл), органическую фазу отделяют, сушат над  $\text{MgSO}_4$ , пропускают через силикагель и выпаривают. Продукт сушат в вакууме и используют без очистки.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ): 7,66-7,22 (группа м, 12H,  $\text{CAr-H}$ ); 6,94 (шир.с); 6,92 (шир.с); 6,41 (шир.с); 6,39 (шир.с) {2H,  $-\text{CH}=\text{}$ }; 4,13 (с); 4,09 (с); 4,02 (с); 3,95 (с) {2H,  $>\text{CH-Si}$ }; 2,39 (с); 2,29 (с) {3H,  $>\text{C-CH}_3$ }; 3,00-2,66 (группа м); 1,95-1,75 (группа м); 1,36-1,14 (группа м) {9H,  $-\text{CHMe}_2$  и  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ }; 1,52-1,35 (группа с и д, 24 H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  и  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,12-0,10 (группа с, 6H,  $\text{Si-CH}_3$ ).

Соединение содержит аллил-виниловые изомеры.

#### 4.

Диметилсиландиил-(2-метил-4-(4-трет-бутилфенил)-тетра-гидроциклопента[b]нафталин)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)циркониий дихлорид (4)

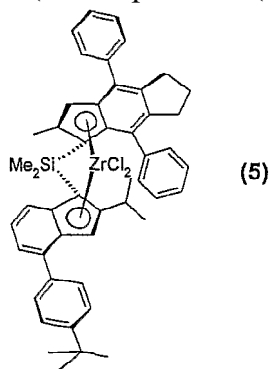
#### Полученный

[4-(4-трет-бутилфенил)-2-изопропил-1H-инден-1-ил][4-(4-третбутилфенил)-2-метил-5,6,7,8-тетрагидро-1H-циклопента[b]нафталин-1-ил]диметилсилан (4e) (5,82 г, 8,78 ммоль) растворяют в  $\text{Et}_2\text{O}$  (60 мл), охлаждают до  $-40^\circ\text{C}$  и к нему добавляют n-BuLi

(1,6М в гексане, 11,52 мл, 18,44 ммоль). Реакционной смеси позволяют согреться до комнатной температуры, перемешивают в течение 3 ч и выпаривают. Остаток суспендируют в пентане (100 мл), охлаждают до -60°C, и добавляют  $ZrCl_4$  (2,15 г, 9,22 ммоль). Через 5 мин добавляют  $Et_2O$  (1 мл). Полученной смеси позволяют согреться до комнатной температуры, перемешивают в течение дополнительных 16 ч и фильтруют. Полученный оранжево-желтый порошок сушат, добавляют ДМЭ (100 мл) и  $LiCl$  (0,3 г), и смесь кипятят с обратным холодильником с перемешиванием в течение 6 ч. Продукт получают последующей перекристаллизацией из ДМЭ и  $CH_2Cl_2/Et_2O$ . Выход рацемической формы составляет 0,88 г (24,4%).

$^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ , 20°C): 7,67-7,04 (группа м, 12H, CAr-H); 7,03 (с, 1H); 6,47 (с, 1H) {C5 кольцо-Н}; 3,48 (м, 4H); 1,12 (м, 4H) {8H,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ }; 2,77 (м, 1H,  $-CHMe_2$ ); 2,18 (с, 3H, C- $CH_3$ ); 1,35 (шир.с 18H,  $-C(CH_3)_3$ ); 1,34 (с, 3H); 1,33 (с, 3H) {Si- $CH_3$ }; 1,13-1,10 (дд, 6H,  $-CH(CH_3)_2$ ).

5. Диметилсиландиил-(6-метил-4,8-дифенил-1,2,3,5-тетра-гидро-втор-индацен-7-ил) (2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)цирконий дихлорид (5)



5a. Получение 4,8-дибром-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (5a)

Суспензию 73,2 г  $AlCl_3$  (0,542 моль) в 290 мл хлороформа обрабатывают 45 г (240 ммоль) 2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (1a) в 150 мл хлороформа при 0°C при интенсивном перемешивании. После перемешивания при 0°C в течение 1 ч смесь обрабатывают по каплям 24 мл (0,48 моль) брома в 50 мл хлороформа в течение 10 мин при 0°C, удаляют охлаждающую баню, и раствор перемешивают до утра. Реакционную смесь выливают в ледяную воду и экстрагируют метиленхлоридом. Органический слой отделяют, промывают водным  $NaHCO_3$  и водой и сушат над  $MgSO_4$ . Раствор выпаривают досуха в вакууме с получением 93 г темного масла, которое постепенно кристаллизуется. Данный неочищенный продукт суспендируют в 100 мл н-гептана и перемешивают в течение 1 ч при комнатной температуре и фильтруют. Получают 52 г коричневого твердого вещества, которое, как было определено ГХ-МС, содержит почти 100% заданного соединения (выход: 63%). Фильтрат концентрируют и повторяют аналогичную процедуру с получением 10 г твердого вещества (суммарно 62 г, выход: 75%).

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ): 1,31 (д, 3H), 2,16 (пент., 2H), 2,53 (дд, 1H), 2,75 (м, 1H), 3,07 (м, 4H), 3,22 (дд, 1H).

$^{13}C$  ЯМР (100 МГц,  $CDCl_3$ ): 16,47, 23,31, 34,73, 34,92, 35,77, 43,34, 115,51, 118,08, 133,90, 147,09, 152,70, 154,64, 205,54.

5b. Получение 2-метил-4,8-дифенил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (5b)  
К 20 г (0,312 моль) КОН в 80 мл воды добавляют 18,4 г (53 ммоль)

4,8-дибром-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (5a) в 400 мл диметоксиэтана, 19,0 г (0,156 моль) фенилбороновой кислоты и 2,3 г (9 ммоль) трифенилфосфина и перемешивают механической мешалкой. Реактор вакуумируют и заполняют аргоном и затем добавляют 0,6 г (2,67 ммоль) ацетата палладия(II), и затем  
 5 реакцию смесь перемешивают при 90°C в течение 4 ч в атмосфере аргона. Затем ее охлаждают до комнатной температуры и выливают в 1 л ледяной воды, экстрагируют общим количеством 600 мл метиленхлорида, и органическую фазу промывают водой, чтобы она стала нейтральной, сушат и выпаривают с  
 10 получением 22 г темного твердого вещества. Неочищенный продукт очищают хроматографией на колонках (силикагель, метиленхлорид) с получением 17,4 г коричневого твердого вещества (выход: 97%).

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 1,22 (д, 3H), 2,02 (пент., 2H), 2,53 (дд, 1H), 2,64 (м, 1H),  
 15 2,86 (м, 4H), 3,18 (дд, 1H), 7,34-7,50 (м, 10H).

<sup>13</sup>C ЯМР(100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 16,35, 25,80, 31,98, 33,10, 33,75, 43,07, 127,33, 127,47, 127,63, 127,78, 127,93, 128,37, 128,57, 128,87, 128,98, 129,08, 131,99, 135,46, 135,97, 137,34, 138,25, 143,83, 150,15, 151,61.

#### 5c. Получение 6-метил-4,8-дифенил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена (5c)

В реакционный сосуд помещают 17,4 г (51 ммоль) 2-метил-4,8-дифенил-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (5b) и 3,8 г (100 ммоль) натрийборгидрида в 100 мл толуола. Раствор нагревают до 50°C, медленно добавляют 22 мл метанола, и реакцию смесь перемешивают при 50°C в течение 3  
 25 ч и затем при комнатной температуре до утра. В процессе перемешивания осаждается твердое вещество. Добавляют 12 мл воды и 80 мл 1 н. серной кислоты, и смесь перемешивают при 35°C в течение 30 мин. Добавляют 200 мл метиленхлорида, органическую фазу отделяют и выпаривают, и остаток (18,0 г) берут в 200 мл толуола и смешивают с 100 мг пара-толуолсульфокислоты. Воду отгоняют из указанной  
 30 реакционной смеси кипячением с обратным холодильником в течение 1 ч на водном сепараторе до завершения реакции. Реакционную смесь промывают один раз 100 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток сушат в вакууме, создаваемом масляным насосом. Это  
 35 дает 18 г бледно-коричневого твердого вещества. Неочищенный продукт очищают хроматографией на колонках.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 2,00 (т, 2H), 2,04 (с, 3H), 2,84 (т, 2H), 2,90 (т, 2H), 3,24 (с, 2H), 6,44 (с, 1H), 7,35 (м, 2H), 7,44 (м, 8H).

<sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 145,67, 143,03, 141,06, 140,58, 140,30, 139,92, 138,54, 133,45, 129,67, 129,54, 128,86, 128,24, 128,06, 126,83, 126,61, 126,27, 42,49, 32,75, 32,50, 31,89, 31,45, 26,14, 16,77.

#### 5d. Получение

диметил-(6-метил-4,8-дифенил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)(2-изопропил-4-  
 45 (4-трет-бутилфенил)-1-инденил)силана (5d)

К 11,4 г (35,3 ммоль) 6-метил-4,8-дифенил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена (5c) и 100 мг цианида меди(I) в 300 мл диэтилового эфира плюс 20 мл тетрагидрофурана добавляют по каплям при -70°C 16 мл (40 ммоль) 2,5М н-бутиллития в н-гексане.  
 50 Раствор медленно согревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре (желто-коричневая суспензия). Затем к суспензии добавляют при -70°C 13,4 г (35 ммоль) хлор-(2-изопропил-4-(4-трет-бутилфенил)инденил)диметилсилана, и раствор

согревают до комнатной температуры и перемешивают в выходные дни до понедельника. Полученный коричневый суспензионный раствор выливают в водный раствор хлорида аммония, и органический слой промывают насыщенным раствором соли, сушат над сульфатом натрия, и выпаривают растворители. Неочищенный продукт очищают хроматографией на колонках с получением 17,0 г аморфного твердого вещества (выход: 64%).

$^1\text{H}$  ЯМР: (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): смеси изомеров, -0,69, -0,66, -0,64, -0,51 (каждый с, 6H), 0,99 (д, 3H), 1,10, 1,21 (каждый д, 3H), 1,37, 1,38 (каждый с, 9H), 1,94, 2,09 (м, 2H), 2,06, 2,13 (каждый с, 3H), 2,35, 2,50, 2,60 (каждый м, 2H), 2,92 (м, 2H), 2,96, 3,05 (каждый с, 1H, аллил), 3,19 (м, 1H), 4,26, 4,34 (каждый с, 1H, аллил), 6,50, 6,61, 6,64 (каждый с, 2H, винил), 7,12-7,62 (м, 17H).

МС (прямая):  $\text{M}^+ = 669 (\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{Si})$ .

5. Диметилсиландиил-(6-метил-4,8-дифенил-1,2,3,5-тетра-гидро-втор-индацен-7-ил)-(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)цирконий дихлорид (5)

7,63 г (11,4 ммоль) соединения (5d) вместе с 100 мл диэтилового эфира помещают в колбу и добавляют при  $-70^\circ\text{C}$  9,1 мл (22,8 ммоль) раствора н-бутиллития (2,5М в толуоле). После выполнения добавления смесь перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре. Смесь охлаждают до  $-70^\circ\text{C}$  и добавляют 2,66 г (11,4 ммоль) тетрахлорида циркония, суспендированного в 60 мл н-пентана. Реакционную смесь постепенно согревают до комнатной температуры и перемешивают при комнатной температуре в выходные дни до понедельника. Затем на фритте G3 отделяют оранжевый осадок и промывают 10 мл н-пентана. Оранжевый остаток на фритте сушат в вакууме с получением 6,7 г неочищенного металлоцена (5) (псевдорацемическая форма/псевдомезо-форма=61%/39%, выход: 67%).

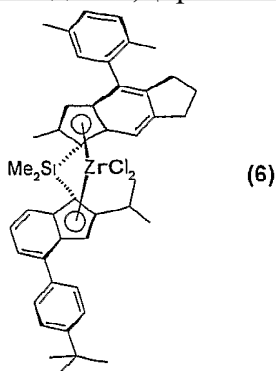
Перекристаллизация из толуола дает 350 мг псевдорацемического соединения (5).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): -0,115 (с, 3H), 0,87 (д, 3H), 1,16 (д, 3H), 1,18 (с, 3H), 1,35 (с, 9H), 1,75 (м, 1H), 2,01 (м, 1H), 2,28 (с, 3H), 2,49 (м, 1H), 2,89 (м, 1H), 3,02 (м, 1H), 3,09 (м, 2H), 6,79 (с, 1H), 7,04 (дд, 1H), 7,06 (с, 1H), 7,33 (м, 2H), 7,38-7,55 (м, 12H), 7,65 (м, 2H).

МС (прямая):  $\text{M}^+ = 826 (\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{SiZr})$ .

6.

Диметилсиландиил-(6-метил-4-(2,5-диметилфенил)-1,2,3,5-тетра-гидро-втор-индацен-7-ил)-(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)цирконий дихлорид (6)



6a. *Получение*

2-метил-4-(2,5-диметилфенил)-3,5,6,7-тетрагидро-втор-индацен-1(2H)-она (6a)

Смесь, содержащую 30,0 г (107,5 ммоль)

4-бром-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-2H-втор-индацен-1-она, 410 мл диметоксиэтана,

21,0 г (135,8 ммоль) 2,5-диметилфенилбороновой кислоты, 20,0 г (321 ммоль) гидроксида калия и 72 мл воды, дегазируют, и атмосферу в колбе заменяют азотом. Начинают перемешивание и вводят 0,60 г (2,7 ммоль) ацетата палладия и 2,4 г (9,1 ммоль) трифенилфосфина. Реакционную смесь перемешивают при 78°C в течение 4 ч. После охлаждения смесь выливают в воду и отделяют органическую фазу. Водную фазу экстрагируют два раза 200 мл дихлорметана. Объединенные органические фракции сушат, и растворители удаляют на роторном испарителе с получением 45 г неочищенного продукта. Неочищенный продукт растворяют в дихлорметане и фильтруют через набивку силикагеля с получением 24 г заданного соединения в виде масла после выпаривания растворителя (77% выход по отношению к исходному материалу индацен-1-она).

ЭИМС: масса/заряд (%) 290 ( $M^+$ , 100), 269 (92), 247 (43), 226 (31), 203 (22), 165 (8).

*6b. Получение 6-метил-4-(2,5-диметилфенил)-1,2,3,5-тетра-гидро-втор-индацена (6b)*

4-(2,5-диметилфенил)-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-2H-втор-индацен-1-он (24,0 г, 0,0806 моль) растворяют в 300 мл простого метил-трет-бутилового эфира и обрабатывают 46 мл эфирного раствора  $LiAlH_4$  (1M, 0,046 моль) при 0°C. После перемешивания при комнатной температуре в течение 2 ч осторожно добавляют 20 мл 2M раствора HCl. Органическую фазу отделяют, и водную фазу экстрагируют два раза простым метил-трет-бутиловым эфиром. Объединенные органические фракции сушат ( $MgSO_4$ ) и выпаривают до масла. Масло растворяют в толуоле (200 мл), добавляют пара-толуолсульфокислоту (0,5 г), и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч при перемешивании. После охлаждения реакционную смесь промывают насыщенным водным раствором  $NaHCO_3$ , насыщенным раствором соли и сушат ( $MgSO_4$ ). Выпаривание растворителя дает 20,4 г продукта (92% выход).

$^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ): 7,0-7,3 (м, 3H), 6,9 (с, 1H), 6,5 (с, 1H), 3,1-2,8 (м, 3H), 2,4-2,7 (м, 2H), 2,3 (с, 3H), 2,0-2,2 (м, 2H), 2,1 (с, 3H), 2,0 (с, 3H).

ЭИМС масса/заряд (%) 274 ( $M^+$ , 100), 258 (43), 231 (29), 215 (25), 189 (8), 169 (9), 152 (8).

*6с. Получение*

*диметил-(4-(2,5-диметилфенил)-*

*6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)-(2-изопропил-4-(4-трет-бутилфенил)-1-инденил)силана (6с)*

4-(2,5-диметилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен (3,3 г, 12,1 ммоль) растворяют в 50 мл эфира и обрабатывают 5,0 мл бутиллития в гексанах (2,5M, 12,5 ммоль) при -78°C. После перемешивания при комнатной температуре в течение 3 ч шприцем вводят 95 мкл N-метилимидазола и перемешивают в течение 15 мин. ТГФ (примерно 30 мл) добавляют при 0°C с получением прозрачного раствора как раз перед введением хлорсилана, описанного ниже.

4-(4-трет-бутилфенил)-2-изопропил-1H-инден (3,5 г, 12,1 ммоль) растворяют в эфире (50 мл) и обрабатывают 5,2 мл бутиллития в гексанах (2,5M, 13,0 ммоль) при -40°C. После перемешивания при комнатной температуре в течение 3 ч шприцем вводят при -78°C 15,6 ммоль дихлордиметилсилана. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 16 ч, фильтруют, и растворители удаляют в вакууме из фильтрата, оставляя аморфный твердый продукт. Продукт растворяют в ТГФ, охлаждают до -78°C и обрабатывают раствором литиевой соли 4-(2,5-диметилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена, полученного как описано выше, в смеси эфир/ТГФ. Смесь согревают до комнатной температуры и

перемешивают до утра перед гашением реакции 10 мл насыщенного водного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Органическую фазу отделяют, промывают 40 мл насыщенного раствора соли, сушат ( $\text{MgSO}_4$ ) и выпаривают до масла. Хроматография на силикагеле (10%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в гептане) дает 7,0 г продукта в виде белого твердого вещества (84% выход).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,1-8,0 (м, 13H), 6,5 (с, 1H), 4,0-4,4 (м, 2H), 2,8-3,4 (м, 6H), 2,7 (с, 3H), 1,8 (с, 9H), 1,5 (м, 3H), 1,2 (м, 3H), 0,0-0,4 (м, 6H).

ЭИМС: масса/заряд (%) 620 ( $\text{M}^+$ , 4), 331 (100), 291 (19), 271 (9), 243 (7), 215 (5), 191 (2), 165 (2).

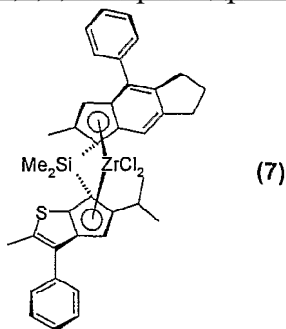
#### 6. Получение

диметилсиландиил-(6-метил-4-(2,5-диметилфенил)-1,2,3,5-тетра-гидро-втор-индацен-7-ил)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)цирконий дихлорида (6)

Диметил-(4-(2,5-диметилфенил)-6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)(2-изопропил-4-(4'-трет-бутилфенил)-1-инденил)силан (5,5 г, 8,9 ммоль) растворяют в 50 мл эфира, охлаждают до  $-10^\circ\text{C}$  и обрабатывают 7,4 мл бутиллития в гексанах (2,5М, 18,2 ммоль). После перемешивания при комнатной температуре в течение 4 ч растворители удаляют при пониженном давлении и вводят цирконий(IV)хлорид (2,07 г, 8,9 ммоль) в виде сухого порошка. Смесь перемешивают в 40 мл пентана в течение 10 мин и затем добавляют 40 мл эфира при  $0^\circ\text{C}$ . Колбу и содержимое согревают до комнатной температуры, и реакционную смесь перемешивают до утра. Полученный желто-оранжевый осадок собирают на заполненной фриттой воронке, промывают эфиром, пентаном и сушат в вакууме (4,05 г). Продукт перекристаллизовывают в толуоле с получением 1,5 г металлоцена (22% выход, >90% рацемической формы).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,5-7,7 (м, 2H), 7,4-7,5 (м, 2H), 7,3-7,4 (м, 2H), 7,0-7,2 (м, 3H), 6,35 (с, 1H), 3,3-3,5 (м, 1H), 2,8-3,0 (м, 3H), 2,4 (м, 1H), 2,3 (с, 3H), 2,2 (с, 3H), 2,0 (м, 2H), 1,9 (с, 3H), 1,2-1,4 (с, 9H; с, 3H; с, 3H, д, 3H), 1,1 (д, 3H).

7. Диметилсиландиил-(2-Ме-5-изо-Pr-3-Ph-циклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)(6-Ме-8-Ph-1,2,3,5-тетра-гидро-втор-индаценил)-цирконий дихлорид (7)



#### 7а. Получение

(6-Ме-8-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)(2-Ме-5-изо-Pr-3-Ph-6-гидроциклопента[2,3-b]тиофен-6-ил)SiMe<sub>2</sub> (7а)

2-Ме-5-изо-Pr-3-Ph-4-гидроциклопента[2,1-b]тиофен (7,0 г, 0,0276 моль, полученный, как описано в WO 03/045964) растворяют в 75 мл эфира и обрабатывают 11,6 мл бутиллития в гексанах (2,5М, 0,029 моль) при  $0^\circ\text{C}$ . После перемешивания при комнатной температуре в течение 4 ч смесь охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$ , и в колбу шприцем вводят 5,0 мл (0,414 моль) дихлордиметилсилана. Реакционную смесь согревают до

комнатной температуры, перемешивают в течение 16 ч, фильтруют, и летучие удаляются из фильтрата в вакууме. Остаток повторно растворяют в 60 мл ТГФ, охлаждают до  $-78^{\circ}\text{C}$  и обрабатывают ТГФ/эфирным раствором литиевой соли 6-Ме-8-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена (60 мл, 0,0295 моль), полученной, как описано ниже. После перемешивания в течение 18 ч при комнатной температуре добавляют 20 мл насыщенного водного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Органическую фракцию отделяют, промывают насыщенным раствором соли и сушат ( $\text{MgSO}_4$ ). После выпаривания растворителей на ротационном испарителе извлекают темно-коричневое масло (15,7 г). Неочищенный продукт хроматографируют на силикагеле (10%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в гексанах) с получением продукта (7а) в виде белого твердого вещества (11,0 г, 71%).

$^1\text{H}$ -ЯМР  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,3-7,8 (м, 11H), 6,7-6,9 (м, 2H), 3,9-4,2 (4 синглета, 2H общий), 2,9-3,3 (м, 4H), 2,7-2,8 (м, 3H), 2,2-2,5 (м, 4H), 1,2-1,6 (м, 8H), 0,0-0,5 (мультиплет и 3 синглета, 6H общий).

Получение 6-Ме-8-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил лития, использованного выше:

7,1 г (0,295 моль) 6-метил-8-фенил-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацена растворяют в 60 мл эфира и обрабатывают 11,8 мл бутиллития в гексанах (2,5М, 0,295 моль) при  $0^{\circ}\text{C}$ . После перемешивания в течение 4 ч при комнатной температуре шприцем вводят 230 мкл N-метилимидазола и перемешивают в течение 15 мин. Смесь охлаждают до  $0^{\circ}\text{C}$ , и добавляют ТГФ до тех пор, пока не растворятся все твердые вещества (примерно 15 мл). Раствор используют непосредственно в вышеуказанной реакции.

7. Получение диметилсиландиил-(2-Ме-5-изо-Pr-3-Ph-циклопента-[2,3-b]тиофен-6-ил)(6-Ме-8-Ph-1,2,3,5-тетра-гидро-втор-индаценил)цирконий дихлорида (7)

6,58 г (0,0118 моль) (6-Ме-8-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)(2-Ме-5-изо-Pr-3-Ph-6-гидроциклопента[2,3-b]тиофен-6-ил) $\text{SiMe}_2$  растворяют в 60 мл эфира, обрабатывают 9,9 мл бутиллития в гексанах (2,5М, 0,0248 моль) при  $0^{\circ}\text{C}$  и перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч. Удаляют растворители из оранжевой суспензии в вакууме, добавляют  $\text{ZrCl}_4$  (2,7 г, 0,012 моль), и смесь перемешивают в 40 мл пентана в течение 10 мин. Добавляют эфир (40 мл) и продолжают перемешивание в течение 48 ч. Полученное желтое твердое вещество собирают на воронке, заполненной фриттой, промывают эфиром и сушат в вакууме (3,3 г). ЯМР-анализ показывает, что указанная фракция содержит определенно псевдорацемическую форму. Фильтрат выпаривают до желто-оранжевого твердого вещества (5,4 г). ЯМР-анализ показывает, что данная фракция является смесью псевдорацемической формы и псевдо-мезо-формы плюс примеси. Желтые нерастворимые кипятят с обратным холодильником в ДМЭ с 1,0 г  $\text{LiCl}$  в течение 5 ч. После охлаждения нерастворимые собирают на воронке, заполненной фриттой, и экстрагируют дихлорметаном (100 мл). Выпаривание на месте экстракта дает 0,5 г чистого псевдо-рацемического  $\{\text{Me}_2\text{Si}-(2\text{-Ме-5-изо-Pr-3-Ph-циклопента-[2,3-b]-тиофен-6-ил})(6\text{-Ме-8-Ph-1,2,3,5-тетра-гидро-втор-индаценил})\}\text{ZrCl}_2$ .

$^1\text{H}$ -ЯМР  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (псевдорацемическая форма) 7,2-7,6 (м, 11H), 6,7 (с, 1H), 6,5 (с, 1H), 3,15-3,3 (м, 1H), 2,9-3,05 (м, 3H), 2,7-2,9 (м, 1H), 2,55 (с, 3H), 2,35 (с, 3H), 2,0 (м, 2H), 1,3 (с, 3H), 1,1 (с, 3H и д, 3H), 0,95 (д, 3H); (псевдомезо-форма) 7,2-7,6 (м, 11H), 6,6 (с,

1H), 6,45 (с, 1H), 2,9-3,1 (м, 4H), 2,6-2,8 (м, 1H), 2,4 (с, 3H), 2,3 (с, 3H), 1,8-2,2 (м, 2H), 1,4 (д, 3H), 1,35 (с, 3H), 1,2 (с, 3H и д, 3H).

В экспериментах по полимеризации используются следующие металлоцены:

|    |                            |                                                                                                                                                             |
|----|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5  | № металлоцена<br>(MC) (MC) | Строение                                                                                                                                                    |
| 1  | 1                          | Me <sub>2</sub> Si(6-Ме-4-(пара-трет-Bu-Ph)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(пара-трет-Bu-Ph)-1-Ind)ZrCl <sub>2</sub> (из примера 1)       |
| 10 | 2                          | Me <sub>2</sub> Si(6-Ме-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(пара-трет-Bu-Ph)-1-Ind)ZrCl <sub>2</sub> (из примера 2)                      |
| 3  | 3                          | Me <sub>2</sub> Si(6-Ме-4-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-Ph-1-Ind)ZrCl <sub>2</sub> (из примера 3)                                     |
| 4  | 4                          | Me <sub>2</sub> Si(2-Ме-4-(пара-трет-Bu-Ph)-тетрагидроциклопента[b]нафталинил)(2-изо-Pr-4-Ph-1-Ind)ZrCl <sub>2</sub> (из примера 4)                         |
| 5  | 5                          | Me <sub>2</sub> Si(6-Ме-4,8-Ph <sub>2</sub> -1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-Ph-1-Ind)ZrCl <sub>2</sub> (из примера 5)                     |
| 15 | 6                          | Me <sub>2</sub> Si(6-Ме-4(2,5-Ме <sub>2</sub> Ph)-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индацен-7-ил)(2-изо-Pr-4-(пара-трет-Bu-Ph)-1-Ind)ZrCl <sub>2</sub> (из примера 6) |
| 7  | 7                          | Me <sub>2</sub> Si-(2-Ме-5-изо-Pr-3-Ph-циклопента-[2,3-b]-тиофен-6-ил)(6-Ме-8-Ph-1,2,3,5-тетрагидро-втор-индаценил)ZrCl <sub>2</sub> (из примера 7)         |
| 20 | C1                         | Me <sub>2</sub> Si(2-Ме-4-(пара-трет-Bu-Ph)-1-Ind)(2-изо-Pr-4-(пара-трет-Bu-Ph)-1-Ind)ZrCl <sub>2</sub>                                                     |
| C2 | C2                         | Me <sub>2</sub> Si(2,6-Ме <sub>2</sub> -4-(пара-трет-Bu-Ph)-1-Ind)(2-изо-Pr-4-(пара-трет-Bu-Ph)-1-Ind)ZrCl <sub>2</sub>                                     |
| C3 | C3                         | Me <sub>2</sub> Si(2,7-Ме <sub>2</sub> -4-(пара-трет-Bu-Ph)-1-Ind)(2-изо-Pr-4-(пара-трет-Bu-Ph)-1-Ind)ZrCl <sub>2</sub>                                     |

| Гомополимеризация и анализ полимеров |                                                                                                                                                                                                                                            |            |          |                |            |                |      |                |     |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------|----------------|------------|----------------|------|----------------|-----|
| Прим<br>ер                           | № металлоцена                                                                                                                                                                                                                              | Количество | Пропилен | H <sub>2</sub> | Активность | T <sub>m</sub> | I.V. | M <sub>w</sub> | Q   |
| P1                                   | 1                                                                                                                                                                                                                                          | 603 мг     | 3,5 кг   | нет            | 1,0        | 159,0          | 3,72 | 548            | 2,7 |
| P2                                   | 1                                                                                                                                                                                                                                          | 405 мг     | 3,5 кг   | да             | 3,9        | 157,6          | 1,86 | 251            | 2,7 |
| P3                                   | 2                                                                                                                                                                                                                                          | 599 мг     | 3,5 кг   | нет            | 1,0        | 157,8          | 4,11 | 591            | 3,4 |
| 30 P4                                | 2                                                                                                                                                                                                                                          | 397 мг     | 3,5 кг   | да             | 3,4        | 155,7          | 2,22 | 298            | 3,5 |
| P5                                   | 3                                                                                                                                                                                                                                          | 50 мг      | 3,5 кг   | нет            | 1,5        | 155,0          | 3,6  | 559            | 2,4 |
| P6                                   | 3                                                                                                                                                                                                                                          | 50 мг      | 3,5 кг   | да             | 2,4        | 155,7          | 1,9  | 229            | 1,9 |
| P7                                   | 4                                                                                                                                                                                                                                          | 608 мг     | 3,5 кг   | нет            | 1,2        | 155,7          | 4,3  | 627            | 3,1 |
| P8                                   | 4                                                                                                                                                                                                                                          | 243 мг     | 3,5 кг   | да             | 5,8        | 156,5          | 2,2  | 271            | 3,4 |
| 35 P7                                | 5                                                                                                                                                                                                                                          | 50 мг      | 3,5 кг   | нет            | 1,9        | 160,3          | 2,77 | 355            | 2,1 |
| P8                                   | 5                                                                                                                                                                                                                                          | 50 мг      | 3,5 кг   | да             | 3,9        | 159,1          | 2,06 | 253            | 1,9 |
| P9                                   | 6                                                                                                                                                                                                                                          | 50 мг      | 3,5 кг   | нет            | 2,0        | 157,4          | 4,57 | 795            | 2,8 |
| P10                                  | 6                                                                                                                                                                                                                                          | 50 мг      | 3,5 кг   | да             | 3,9        | 159,3          | 1,74 | 219            | 2,2 |
| P11                                  | 7                                                                                                                                                                                                                                          | 598 мг     | 3,5 кг   | нет            | 1,3        | 154,0          | 3,49 | 474            | 3,0 |
| cP1                                  | C1                                                                                                                                                                                                                                         | 570 мг     | 3,5 кг   | нет            | 0,6        | 152,5          | 2,53 | 356            | 2,3 |
| 40 cP2                               | C1                                                                                                                                                                                                                                         | 650 мг     | 3,5 кг   | да             | 2,7        | 154,3          | 1,94 | 240            | 2,2 |
| cP3                                  | C2                                                                                                                                                                                                                                         | 730 мг     | 3,5 кг   | нет            | 1,2        | 155,4          | 3,00 | 458            | 2,4 |
| cP4                                  | C2                                                                                                                                                                                                                                         | 650 мг     | 3,5 кг   | да             | 2,9        | 153,3          | 1,87 | 235            | 2,5 |
| cP5                                  | C3                                                                                                                                                                                                                                         | 590 мг     | 3,5 кг   | нет            | 1,4        | 155,7          | 2,67 | 401            | 2,5 |
| cP6                                  | C3                                                                                                                                                                                                                                         | 286 мг     | 3,5 кг   | да             | 7,1        | 158,2          | 1,80 | 214            | 2,1 |
| 45                                   | Единицы и сокращения: активность: кг/(г·ч); температура плавления (T <sub>пл</sub> ): °C; характеристическая вязкость (I.V.): дл/г; средневесовая молекулярная масса (M <sub>w</sub> ): 10 <sup>3</sup> г/моль; полидисперсность: Q=M w/Mn |            |          |                |            |                |      |                |     |

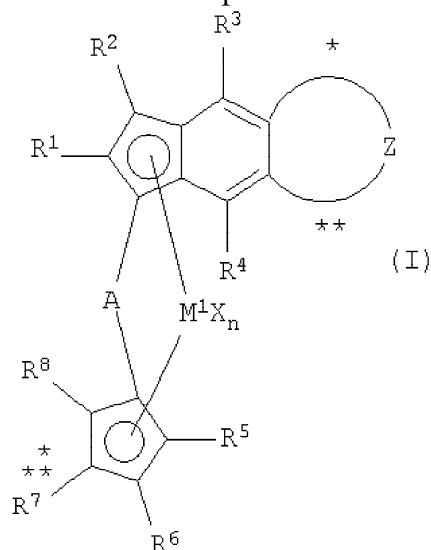
| Сополимеризация и анализ полимеров |               |            |            |      |                |     |                |               |
|------------------------------------|---------------|------------|------------|------|----------------|-----|----------------|---------------|
| Прим<br>ер                         | № металлоцена | Количество | Активность | I.V. | M <sub>w</sub> | Q   | T <sub>m</sub> | Содержание C2 |
| P 12                               | 1             | 199 мг     | 7,4        | 4,80 | 909            | 3,1 | 123,3          | 3,8           |
| P 13                               | 2             | 205 мг     | 3,1        | 4,91 | 728            | 3,9 | 123,5          | 4,7           |
| P 14                               | 3             |            |            |      |                |     |                |               |

|      |    |        |      |      |     |      |       |     |
|------|----|--------|------|------|-----|------|-------|-----|
| P 15 | 4  | 210 мг | 3,5  | 5,82 | 883 | 3,3  | 128,3 | 4,0 |
| P 16 | 5  | 40 мг  | 4,2  | 4,3  | 594 | 2,31 | 108,1 | 6,2 |
| P 17 | 6  | 40 мг  | 4,2  | 4,95 | 994 | 3,7  | 119,7 | 4,7 |
| P 18 | 7  | 210 мг | 11,9 | 3,92 | 574 | 2,91 | 118,0 | 5,0 |
| cP 7 | C1 | 209 мг | 3,4  | 2,86 | 433 | 2,3  | 125,8 | 3,2 |
| cP 8 | C2 | 207 мг | 5,4  | 3,71 | 608 | 2,7  | 122,8 | 3,4 |
| cP 9 | C3 | 196 мг | 7,0  | 3,25 | 452 | 2,5  | 118,3 | 4,6 |

Единицы и сокращения: активность: кг/(г·ч); температура плавления ( $T_{пл}$ ): °C; характеристическая вязкость (I.V.): дл/г; средневесовая молекулярная масса ( $M_w$ ):  $10^3$  г/моль; полидисперсность:  $Q=M_w/M_n$ ; содержание C2: мас.%.

## Формула изобретения

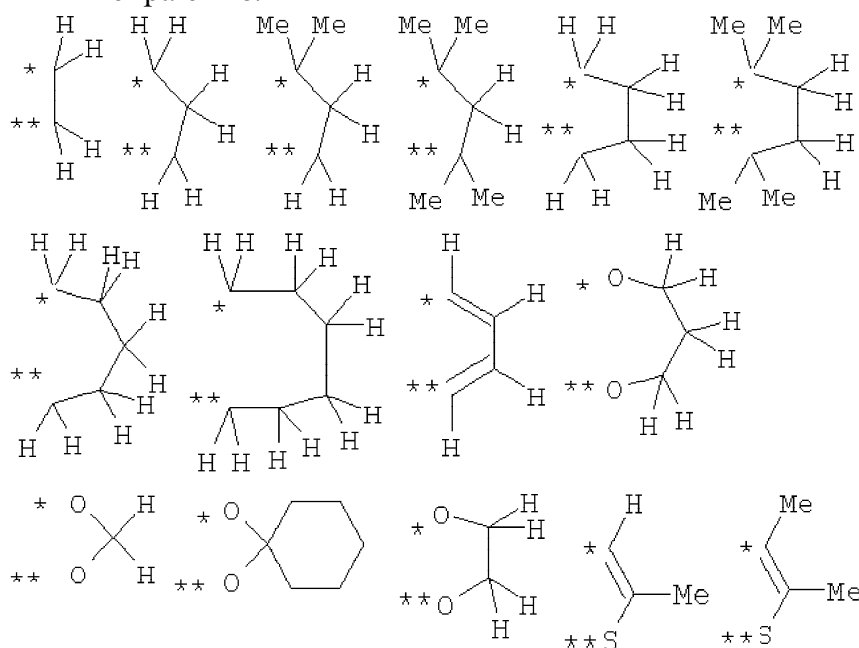
### 1. Металлоорганическое соединение переходного металла формулы (I):



где  $M^1$  представляет собой элемент группы 4 периодической системы элементов; радикалы X являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой органический или неорганический радикал, причем два X-радикала являются способными соединяться друг с другом;

n равняется 2;

Z выбирают из:



$R^1$  представляет собой водород или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода;

$R^2$  представляет собой водород;

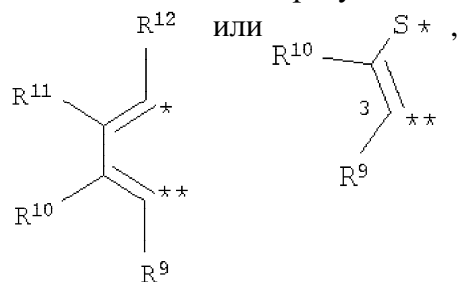
$R^3$  представляет собой водород, галоген или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода;

$R^4$  представляет собой водород, галоген или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода;

$R^5$  представляет собой органический радикал, который имеет от 3 до 20 атомов углерода и является разветвленным в  $\alpha$ -положении;

$R^6$  представляет собой водород;

$R^7$  и  $R^8$  вместе образуют



где  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  и  $R^{12}$  являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой водород, галоген или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода; и

A представляет собой мостик, состоящий из двухвалентного атома или двухвалентной группы.

2. Металлоорганическое соединение переходного металла формулы (I) по п.1, в котором

$R^3$  представляет собой замещенный или незамещенный  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный радикал или  $C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий не менее одного гетероатома, выбранного из группы, состоящей из O, N, S и P, или  $R^3$  представляет собой  $C_1$ - $C_{40}$ -алкильный радикал;

$R^4$  представляет собой водород, фтор,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил, замещенный или незамещенный  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный радикал или  $C_2$ - $C_{40}$ -гетероароматический радикал, содержащий не менее одного гетероатома, выбранного из группы, состоящей из O, N, S и P;

$M^1$ , X, n,  $R^1$ ,  $R^5$ , Z и A являются такими, как они определены для формулы (I).

3. Металлоорганическое соединение переходного металла формулы (I) по пп.1 или 2, в котором

$M^1$  представляет собой Ti, Zr или Hf;  
n равно 2;

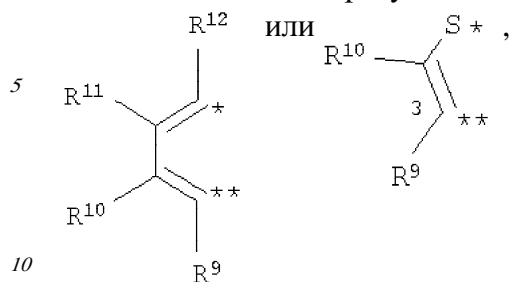
$R^1$  представляет собой водород или органический радикал, который имеет от 1 до 20 атомов углерода и является неразветвленным в  $\alpha$ -положении;

$R^3$  представляет собой замещенный или незамещенный  $C_6$ - $C_{40}$ -арильный радикал; и другие переменные и индексы являются такими, как они определены для формулы (I).

4. Металлоорганическое соединение переходного металла формулы (I) по пп.1

или 2, в котором

$R^7$  и  $R^8$  вместе образуют

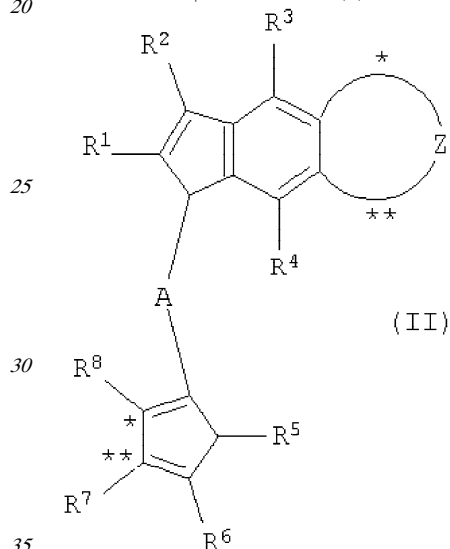


где  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  и  $R^{12}$  являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой водород, галоген или органический радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода; и

А представляет собой замещенную силиленовую группу или замещенную либо незамещенную этиленовую группу; и

другие переменные и индексы являются такими, как они определены для формулы (I).

5. Бисциклопентадиенильная лигандная система формулы (II)



или ее изомеры по двойной связи,

где переменные  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $Z$  и  $A$  являются такими, как они определены для формулы (I).

6. Каталитическая система для полимеризации олефинов, которая содержит, по меньшей мере, одно металлоорганическое соединение переходного металла по любому из пп.1-5 и, по меньшей мере, один сокатализатор, который способен превращать металлоорганическое соединение переходного металла в частицы, которые являются полимеризационно-активными по отношению, по меньшей мере, к одному олефину.

7. Каталитическая система по п.6, которая дополнительно содержит носитель.

8. Способ получения полиолефинов полимеризацией или сополимеризацией, по меньшей мере, одного олефина в присутствии каталитической системы по п.6 или 7.

9. Применение бисциклопентадиенильной лигандной системы по п.5 для получения металлоорганического соединения переходного металла.

10. Способ получения металлоорганического соединения переходного металла, который включает взаимодействие бисциклопентадиенильной лигандной системы по

п.5 или полученного из нее бис-аниона с соединением переходного металла.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50