



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2001125425/04, 07.12.2000

(24) Дата начала действия патента: 07.12.2000

(30) Приоритет: 15.12.1999 US 09/461,858

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2003

(45) Опубликовано: 27.01.2005 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 9822486 A, 28.05.1998. WO 9940129
A, 12.08.1999.
WO 9924446 A, 20.05.1999.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 17.09.2001(86) Заявка РСТ:
EP 00/12406 (07.12.2000)(87) Публикация РСТ:
WO 01/44318 (21.06.2001)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и Партнеры",
пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ЮЭН Джон А. (US),
ЭЛДЕР Майкл Дж. (US),
ДЖОУНЗ Роберт Л. (US)

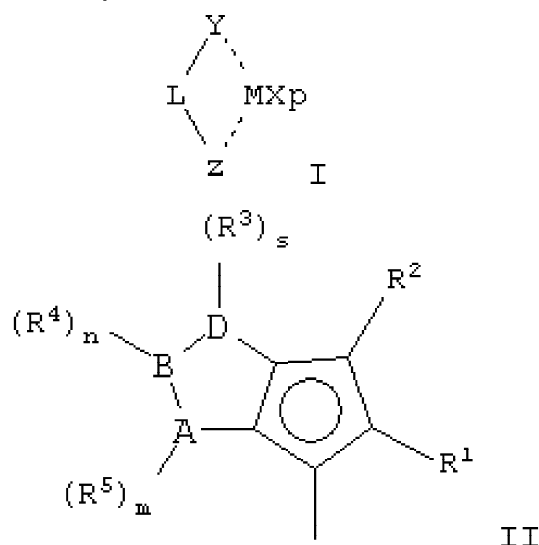
(73) Патентообладатель(ли):

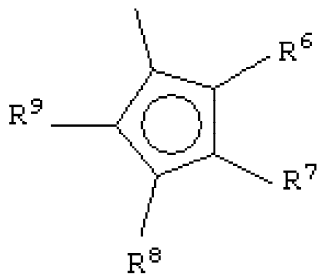
БАЗЕЛЬ ТЕКНОЛОДЖИ КОМПАНИ БВ (NL)

(54) МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, КАТАЛИЗАТОР
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ, СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к классу металлоценовых соединений общей формулы (I), в которой Y означает фрагмент формулы (II), где A – атом серы или селена, B – атом углерода; D – атом углерода, R¹, R², R³, R⁴ и R⁵ – водород или углеводородные группы; Z выбран из фрагмента формулы (II) и фрагмента формулы (III), где R⁶, R⁷, R⁸ и R⁹ – водород или углеводородные группы; L – двухвалентная мостиковая группа; M – атом циркония; X – галоген, p=2. Описанные выше металлоцены особенно пригодны для полимеризации пропилена.





III

RU 2 2 4 5 3 4 1 C 2

RU 2 2 4 5 3 4 1 C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 245 341** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 F 17/00, C 07 D 333/78,
C 08 F 4/642, 10/00**

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2001125425/04, 07.12.2000**

(24) Effective date for property rights: **07.12.2000**

(30) Priority: **15.12.1999 US 09/461,858**

(43) Application published: **10.07.2003**

(45) Date of publication: **27.01.2005 Bull. 3**

(85) Commencement of national phase: **17.09.2001**

(86) PCT application:
EP 00/12406 (07.12.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/44318 (21.06.2001)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**JuEhN Dzhon A. (US),
EhLDER Majkl Dzh. (US),
DZhOUNZ Robert L. (US)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' TEKNOLODZhi KOMPANI BV (NL)

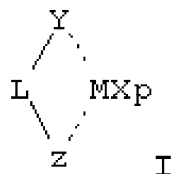
(54) METALLOCENE COMPOUNDS, METHOD FOR THEIR PREPARING, CATALYST FOR POLYMERIZATION OF OLEFINS, METHOD FOR POLYMERIZATION

(57) Abstract:

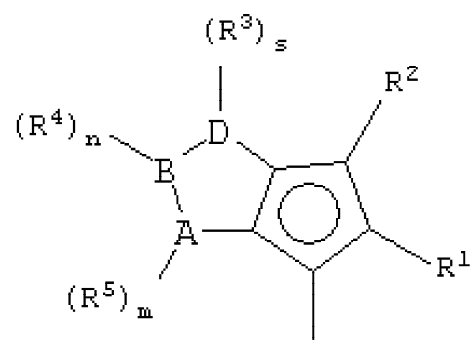
FIELD: metallocene chemistry, chemical technology, catalysts.

SUBSTANCE: invention relates to class of metallocene compounds of the general formula (I) wherein Y means fragment of the formula (II)

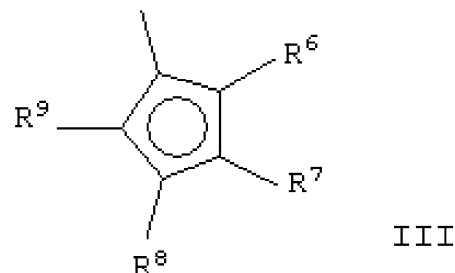
wherein A means sulfur or selenium



atom; B means carbon atom; D means carbon atom; R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ mean hydrogen atom or hydrocarbon groups; Z is taken among fragment of the formula (II)



and fragment of the formula (III) wherein R



⁶, R⁷, R⁸ and R⁹ mean hydrogen atom or hydrocarbon

groups; L means bivalent bridge group; M means zirconium atom; X means halogen atom; p = 2. Above described metallocenes are useful especially for polymerization of propylene.

EFFECT: improved preparing method, valuable properties of metallocenes.

15 cl, 5 tbl, 18 ex

R U 2 2 4 5 3 4 1 C 2

R U 2 2 4 5 3 4 1 C 2

Область техники

Настоящее изобретение относится к новому классу металлоценовых соединений, к содержащему их катализатору для полимеризации олефинов и к способу полимеризации, осуществляемому в присутствии указанного катализатора. Данное изобретение относится также к соответствующим лигандам, используемым в качестве промежуточных веществ в процессе синтеза указанных металлоценовых соединений, а также к способам получения указанных лигандов и металлоценовых соединений.

Предпосылки изобретения

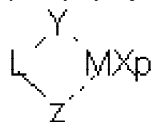
Металлоценовые соединения с двумя цикlopентадиенильными группами являются известными компонентами катализаторов для полимеризации олефинов. В европейском патенте №129368, например, описана каталитическая система для полимеризации олефинов, содержащая (а) бисциклопентадиенильный координационный комплекс с переходным металлом и (b) алюмоксан. Две цикlopентадиенильные группы могут быть связаны двухвалентной группой.

Недавно были описаны гетероциклические металлоценовые соединения, используемые для полимеризации альфа-олефинов. Например, в патенте США №5489659 описан класс кремнийсодержащих металлоценовых соединений, предназначенных для полимеризации альфа-олефинов, в которых атом кремния является частью неароматического кольца, конденсированного с цикlopентадиенильным кольцом. Металлоцены данного типа используют при полимеризации пропилена. Активность указанных катализаторов на основе металлоценов является неудовлетворительной. В международной заявке на патент WO 98/22486 описан класс металлоценов, содержащих цикlopентадиенильный радикал, непосредственно координирующий центральный атом металла, с которым сконденсировано одно или несколько колец, содержащих, по крайней мере, один гетероатом. Указанные металлоцены в сочетании с приемлемым сокатализатором используют для полимеризации таких олефинов, как пропилен. Однако при температурах полимеризации, представляющих промышленный интерес, можно получить лишь низкомолекулярные полимеры, непригодные для большинства применений, и активность указанных каталитических систем, используемых для полимеризации пропилена, является неудовлетворительной.

Желательно получить новый класс металлоценов, которые при использовании в катализаторах для полимеризации олефинов, в частности пропилена, обладают высокой активностью, благодаря чему количество катализатора, остающегося в полученном полимере, является минимальным. Кроме того, желательно иметь высокоактивный катализатор, позволяющий получить полимеры с высокой молекулярной массой, узким молекулярно-массовым распределением, высокой степенью стереорегулярности (изотактичности) и кристалличности.

Настоящее изобретение относится к открытию нового класса металлоценовых соединений, которые отвечают вышеуказанным и другим требованиям.

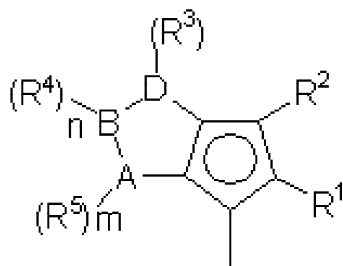
Первым объектом настоящего изобретения является металлоценовое соединение общей формулы (I):



(I)

где:

Y означает фрагмент формулы (II)



(II)

где:

A, B и D, имеющие одинаковые или различные значения, выбраны из элементов групп 14-16 периодической таблицы элементов (новая версия Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC)) за исключением азота и кислорода;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 , имеющие одинаковые или различные значения, выбраны из группы, включающей водород, C_1 - C_{20} алкил, C_3 - C_{20} циклоалкил, C_2 - C_{20} алкенил, C_6 - C_{20} арил, C_7 - C_{20} алкиларил, C_7 - C_{20} арилалкил, необязательно содержащий гетероатомы, относящиеся к группам 13-17 периодической таблицы элементов;

где два R^3 могут образовывать кольцо, имеющее 4-8 атомов, или R^3 и R^4 могут образовывать кольцо, содержащее 4-8 атомов, которые способны иметь заместители; при условии, что, когда s равно 0 или R^3 означает водород, R^2 не является водородом;

m, n и s, имеющие одинаковые или различные значения, выбраны из 0, 1 и 2;

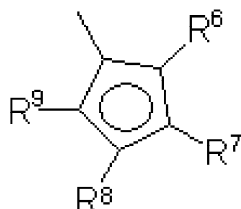
m, n и s равны 0, когда A, B и D выбраны соответственно из элементов группы 16 периодической таблицы элементов (новая версия IUPAC);

m, n и s равны 1, когда A, B и D выбраны соответственно из элементов группы 15 периодической таблицы элементов (новая версия IUPAC);

m, n и s равны 1 или 2, когда A, B и D выбраны соответственно из элементов группы 14 периодической таблицы элементов (новая версия IUPAC);

и кольцо, содержащее A, B и D, может иметь двойные связи в любых возможных положениях ароматического типа;

Z выбран из вышеуказанного фрагмента формулы (II) и фрагмента формулы (III):



(III)

где:

R^6 , R^7 , R^8 и R^9 , имеющие одинаковые или различные значения, выбраны из группы, включающей водород, C_1 - C_{20} алкил, C_3 - C_{20} циклоалкил, C_2 - C_{20} алкенил, C_6 - C_{20} арил, C_7 - C_{20} алкиларил, C_7 - C_{20} арилалкил, необязательно содержащий гетероатомы, относящиеся к группам 13-17 периодической таблицы элементов, причем R^7 не является водородом; R^6 и R^7 или R^7 и R^8 могут необязательно образовывать кольцо, содержащее 4-8 атомов углерода, которые способны иметь заместители;

и когда Z означает фрагмент формулы (II), Y и Z могут иметь одинаковые или различные значения;

L означает двухвалентную мостиковую группу, которая предпочтительно выбрана из группы, включающей C_1 - C_{20} алкилиден, C_3 - C_{20} циклоалкилиден, C_6 - C_{20} арилиден, C_7 - C_{20} алкиларилиден, C_7 - C_{20} арилалкилиден, необязательно содержащие гетероатомы, относящиеся к группам 13-17 периодической таблицы элементов, и силилиден,

содержащий до 5 атомов кремния, такой как SiMe_2 , SiPh_2 , $\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2$;

М означает атом переходного металла, выбранный из элементов, относящихся к группе 3, 4, 5, 6 или к группам лантанидов или актинидов в периодической таблице элементов (новая версия IUPAC);

5 X, имеющий одинаковые или различные значения, означает атом водорода, атом галогена, группу R^{10} , OR^{10} , OSO_2CF_3 , OCOR^{10} , SR^{10} , NR^{10}_2 или PR^{10}_2 , где заместители R^{10} выбраны из группы, включающей C_1 - C_{20} алкил, C_3 - C_{20} циклоалкил, C_6 - C_{20} арил, C_7 - C_{20} алкиларил и C_7 - C_{20} арилалкил, необязательно содержащие гетероатомы, относящиеся к группам 13-17 периодической таблицы элементов;

10 p равно целому числу от 0 до 3, предпочтительно от 1 до 3, и равно степени окисления металла М минус 2; p предпочтительно равно 2;

Переходный металл М предпочтительно является титаном, цирконием или гафнием. Более предпочтительно переходный металл является цирконием.

15 Заместители X предпочтительно являются атомами хлора, метильными группами или бензильными группами.

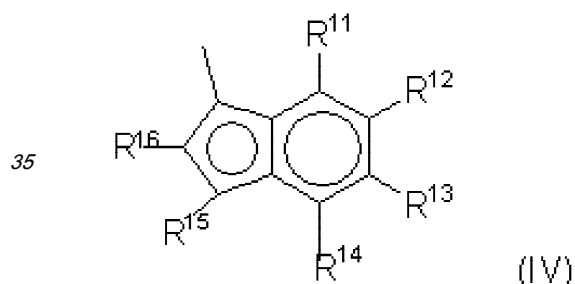
Двухвалентная мостиковая группа L предпочтительно является $\text{>Si(R}^{17})_2$ или $\text{>C(R}^{17})_2$, где R^{17} , имеющий одинаковые или различные значения, выбран из группы, включающей водород, C_1 - C_{20} алкил, C_3 - C_{20} циклоалкил, C_2 - C_{20} алкенил, C_6 - C_{20} арил, C_7 - C_{20} алкиларил, C_7 - C_{20} арилалкил, необязательно содержащий гетероатомы, относящиеся к группам 13-17 периодической таблицы элементов; и два R^{17} могут образовывать цикл, содержащий 3-8 атомов, которые способны иметь заместители.

Более предпочтительно двухвалентная мостиковая группа L выбрана из группы, включающей $\text{>Si(CH}_3)_2$, $\text{>Si(C}_6\text{H}_5)_2$, >CH_2 и $\text{>C(CH}_3)_2$.

25 А предпочтительно выбран из серы, селена, теллура и полония; более предпочтительно А является серой.

В и В предпочтительно выбраны из группы 14 периодической таблицы элементов (новая версия IUPAC); более предпочтительно В и D являются атомами углерода.

30 Когда Z означает группу формулы (III), он предпочтительно выбран из соединений формулы (IV):



где:

40 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} и R^{16} , имеющие одинаковые или различные значения, выбраны из группы, включающей водород, C_1 - C_{20} алкил, C_3 - C_{20} циклоалкил, C_2 - C_{20} алкенил, C_6 - C_{20} арил, C_7 - C_{20} алкиларил, C_7 - C_{20} арилалкил, необязательно содержащий гетероатомы, относящиеся к группам 13-17 периодической таблицы элементов; причем R^{11} и R^{12} , R^{12} и R^{13} или R^{13} и R^{14} могут образовывать кольцо, содержащее 4-8 атомов, которые способны иметь заместители. R^{14} и R^{16} предпочтительно не являются водородом. Более предпочтительно R^{14} является C_6 - C_{20} арильной группой, такой как фенильная или нафтильная группа, и R^{16} является C_1 - C_{20} алкильной группой, такой как метильная группа.

50 Неограничивающими примерами металлоценов по настоящему изобретению являются: дихлорид диметилсиландиилбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-6-(4-метилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;

- дихлорид
 5 диметилсиландиилбис-6-(4-изопропилциклопента-диенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-(4-трет-бутилциклопента-диенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-(3-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид диметилсиландиилбис-6-(3-фенилциклопента-диенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид
 10 диметилсиландиилбис-6-(2,5-диметил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тиофен]циркония и метил;
 15 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тиофен]циркония и метил;
 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]тиофен]циркония и метил;
 20 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид
 25 диметилсиландиилбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 30 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-[2,5-дитриметилсил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен]циркония и метил;
 35 дихлорид диметилсиландиилбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;
 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-(3-изопропилциклопента-диенил[1,2-b]силол)циркония и метил;
 40 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-(3-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;
 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол]циркония и метил;
 45 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метил-фенил)циклопентадиенил[1,2-b]силол]циркония и метил;
 дихлорид
 50 диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]силол]]циркония и метил;
 дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-(2,5-триметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;

я и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,4,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил ;

5 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диэтил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]силол)циркони

10 я и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркони я и метил;

дихлорид

15 диметилсиландиилбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенилциклпентадиенил[1,2-b]силол)цирко ния и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

20 диметилсиландиилбис-6-(3-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

25 диметилсиландиилбис-6-(2,5-диметил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)цирко ния и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метил-фенил)циклопентадиенил[1,2-b]теллуороф ен]циркония и метил;

30 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тел луорофен]циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен]цир кония и метил;

35 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)цир кония и метил;

дихлорид

40 диметилсиландиилбис-6-(2,5-диэтил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркони я и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)ци ркония и метил;

45 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)ц иркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофе н)циркония и метил;

50 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(3-изопропилциклопента-диенил[1,2-b]теллуорофен)циркonia и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркonia и метил;

5 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркonia и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метил-фенил)циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен]циркonia и метил;

10 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен]циркonia и метил;

дихлорид

15 диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен]циркonia и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркonia и метил;

20 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркonia и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркonia и метил;

25 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркonia и метил;

дихлорид

30 диметилсилил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркonia и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркonia и метил;

35 дихлорид диметилсиландиилбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркonia и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(3-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркonia и метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркonia и метил;

40 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диметил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркonia и метил;

дихлорид

45 диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метил-фенил)циклопентадиенил[1,2-b]фосфол]циркonia и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]фосфол]циркonia и метил;

50 дихлорид

диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]фосфол]циркonia и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркони
я и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония и
метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркон
ия и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)цирко
ния и метил;

дихлорид

диметилсилил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)-1-(2-метил-4-фени
линденил)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)ц
иркония и метил;

дихлорид изопропилиденбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
метил;

дихлорид изопропилидебис-6-(3-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
метил;

дихлорид изопропилиденбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тиофен]циркон
ия и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тиофен]
циркония и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]тиофен]циркония и
метил;

дихлорид

изопролиденбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония
и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркон
ия и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и
метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и

метил;

дихлорид изопропилиденбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;

дихлорид

5 изопропилиденбис-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метил-фенил)циклопентадиенил[1,2-b]силол]циркония и метил;

10 дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]силол]циркония и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]силол]циркония и

15 метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,4,5-триметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;

дихлорид

20 изопропилиденбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;

дихлорид

25 изопропилиденбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и метил;

30 дихлорид изопропилиденбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(3-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид изопропилиденбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и

35 метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

40 изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-метилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен]циркония и метил;

45 дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен]циркония и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

50

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;

- дихлорид
изопропилиденбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркон
ия и метил;
- дихлорид
5 изопропилиденбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)цирко
ния и метил;
- дихлорид
изопропилиденбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)ц
иркония и метил;
- 10 дихлорид изопропилиденбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и
метил;
- дихлорид
изопропилиденбис-6-(3-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и метил;
- дихлорид изопропилиденбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и
15 метил;
- дихлорид
изопропилиденбис-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и
метил;
- дихлорид
20 изопропилиденбис-6-[2,5-димдетил-3-(2-метил-фенил)циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен]
циркония и метил;
- дихлорид
изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]теллуоро
фен]циркония и метил;
- 25 дихлорид
изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен]циркон
ия и метил;
- дихлорид
изопропилиденбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркон
30 ия и метил;
- дихлорид
изопропилиденбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркония и
метил;
- дихлорид
35 изопропилиденбис-6-[2,5-диизопропил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)циркон
ия и метил;
- дихлорид
изопропилиденбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)цирко
ния и метил;
- 40 дихлорид
изопропилиденбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)ц
иркония и метил;
- дихлорид изопропилиденбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония и
метил;
- 45 дихлорид изопропилиденбис-6-(3-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония и
метил;
- дихлорид изопропилиденбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония и
метил;
- дихлорид
50 изопропилиденбис-6-(2,5-диметил-3-фенилцикло-пентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония и
метил;
- дихлорид
изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]фосфол]цирко

ния и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]фосфол]
циркония и метил ;

5 дихлорид

изопропилиденбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]фосфол]циркония и
метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония и

10 метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония и
метил;

дихлорид

15 изопропилиденбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония
и метил;

дихлорид

изопропилиденбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония
и метил;

20 дихлорид изопропилиденбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенил

циклопентадиенил[1,2-b]фосфол)циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2-метилциклопентадиенил [с]теофен)циркония и
метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2-изопропилциклопентадиенил[с]теофен)циркония и
25 метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2-фенилциклопентадиенил [с]тиофен)циркония и
метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2,4-диметилциклопентадиенил[с]тиофен)циркония и
метил;

30 дихлорид

диметилсиландиилбис-5-[(2-метилфенил)-4-метил-циклопентадиенил[с]тиофен]циркония и
метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-[2-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[с]тиофен)циркония и
35 метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-[2-мезитилен-4-метилциклопентадиенил[с]тиофен]
циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2,4-диизопропилциклопентадиенил[с]тиофен)циркония и метил;

40 дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2,4-ди-трет-бутилциклопентадиенил[с]тиофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2,4-дитриметилсилилциклопентадиенил[с]тиофен)циркония и
метил;

45 дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2-метилциклопентадиенил [с]фосфол)циркония и
метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2-изопропилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и
метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2-фенилциклопентадиенил [с]фосфол)циркония и
50 метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2,4-диметилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и
метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-[(2-метилфенил)-4-метилциклопентадиенил[с]фосфол]циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-[2-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[с]фосфол]циркония и метил;

5 дихлорид

диметилсиландиилбис-5-[2-мезитилен-4-метилциклопентадиенил[с]фосфол]циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2,4-диизопропилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и метил;

10 дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2,4-ди-трет-бутилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2,4-дитриметилсилилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и метил;

15 дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2-метилциклопентадиенил [с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2-изопропилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-5-(2-фенилциклопентадиенил [с]теллуорофен)циркония

20 и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2,4-диметилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-[(2-метилфенил)-4-метилциклопентадиенил[с]теллуорофен]циркония

25 я и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-[2-[2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

30 диметилсиландиилбис-5-[2-мезитилен-4-метилциклопентадиенил[с]теллуорофен]циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2,4-диизопропилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

35 дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2,4-ди-трет-бутилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид диметилсилил-5-(2,4-диметилциклопентадиенил[с]

теллуорофен)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

40 дихлорид

диметилсиландиилбис-5-(2,4-дитриметилсилил-циклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2-метилциклопентадиенил[с]тиофен)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2-изопропилциклопентадиенил[с]тиофен)циркония и метил;

45 дихлорид метиленбис-5-(2-фенилциклопентадиенил[с]тиофен)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2,4-диметилциклопентадиенил[с]тиофен)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-[(2-метилфенил)-4-метилциклопентадиенил[с]тиофен]циркония

и метил;

дихлорид метиленбис-5-[2-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[с]тиофен]циркония

50 и метил;

дихлорид метиленбис-5-[2-мезитилен-4-метилциклопентадиенил[с]-тиофен]циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2,4-диизопропилциклопентадиенил [с]тиофен)циркония и

метил;

дихлорид метиленбис-5-(2,4-ди-трет-бутилциклопентадиенил [с]тиофен)циркония и метил;

5 дихлорид метиленбис-5-(2,4-дитриметилсилилциклопентадиенил[с]тиофен)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2-метилциклопентадиенил[с]фосфол) циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2-изопропилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2-фенилциклопентадиенил[с]фосфол) циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2,4-диметилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и метил;

10 дихлорид метиленбис-5-[(2-метилфенил)-4-метилциклопентадиенил[с]фосфол]циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-[2-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[с]фосфол] циркония и метил;

15 дихлорид метиленбис-5-[2-мезитилен-4-метилциклопентадиенил[с]фосфол] циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2,4-диизопропилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2,4-ди-трет-бутилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и метил;

20 дихлорид метиленбис-5-(2,4-дитриметилсилилциклопентадиенил[с]фосфол)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2-метилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2-изопропилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

25 дихлорид метиленбис-5-(2-фенилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2,4-диметилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

метиленбис-5-[(2-метилфенил)-4-метилциклопентадиенил[с]теллуорофен]циркония и метил;

дихлорид

30 метиленбис-5-[2-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[с]теллуорофен]циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-[2-мезитилен-4-метилциклопентадиенил[с]теллуорофен 3 циркония и метил;

дихлорид метиленбис-5-(2,4-диизопропилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

35 дихлорид метиленбис-5-(2,4-ди-трет-бутилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсилил-5-(2,4-диметилциклопентадиенил[с]теллуорофен)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

40 дихлорид

метиленбис-5-(2,4-дитриметилсилилциклопентадиенил[с]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-4-(циклопентадиенил[2,1-b]тиофен)циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-4-(2-метилциклопентадиенил[2,1-b]тиофен)циркония и метил;

45 дихлорид

диметилсиландиилбис-4-(2,5-диметилциклопентадиенил[2,1-b]тиофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-4-(2,5-диизопропилциклопентадиенил[2,1-b]тиофен)циркония и метил;

50 дихлорид

диметилсиландиилбис-4-(2,5-ди-трет-бутил-циклопентадиенил[2,1-b]тиофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-4-(2,5-дитриметилсиллилциклопентадиенил[2,1-*b*]тиофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсилил-4-(2,5-дитриметилсилилциклопентадиенил[2,1-b]тиофен)-1-(2-метил-4-фенил)циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиилбис-4-(циклопентадиенил[2,1-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-4-(2-метилциклопентадиенил[2,1-b]теллуорофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-4-(2,5-диметилциклопентадиенил[2,1-b]теллурофен)циркonia и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-4-(2,5-диизопропилциклопентадиенил[2,1-*b*]теллурофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-4-(2,5-ди-трет-бутилциклопентадиенил[2,1-*b*]теллуурофен)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-4-(2,5-дитриметилсиллилциклопентадиенил[2,1-*b*]теллурофен)циркон
ия и метил;

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-б]тиофен)(3-метилциклопентадиенил)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)(3-трет-бутилциклопентадиенил)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-*b*]тиофен)-1-(бензоинден
ил)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-*b*]силол)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

дихлорид

дихлорид диметилсиландиил-6- (2,
5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-б]силол)-1-(бензоинденил)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллурофен)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-б]силол)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]теллуорофен)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил:

дихлорид

диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркonia и метил;

дихлорид
 диметилсиландиил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]фосфол)-1-(бензоинденил)циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиил-5-[2,4-диметилциклопентадиенил
 5 [с]тиофен)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиил-5-[2,4-диметилциклопентадиенил
 [с]фосфол)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

дихлорид
 диметилсиландиил-5-(2,4-диметилциклопентадиенил[с]тиофен)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

дихлорид диметилсиландиил-5-(2,4-диметилциклопентадиенил
 [с]фосфол)-1-(2-метил-4-фенилинденил)циркония и метил;

дихлорид
 диметилсиландиил-5-[2,4-диметилциклопентадиенил[с]фосфол)-1-(бензоинденил)циркония
 15 и метил;

дихлорид
 диметилсиландиил-4-(2,5-дитриметилсиллилциклопентадиенил[2,1-b]теллурофен)-1-(2-метил-4-фенил)циркония и метил;

Представляющий интерес класс металлоценовых соединений по настоящему
 20 изобретению имеет формулу (I), в которой Y и Z оба означают фрагмент формулы (II),
 R¹ означает C₁-C₂₀алкильную группу, предпочтительно метильную группу. R² означает
 водород. R³ не является водородом, B и D означают атомы углерода, A означает элемент
 группы 16 периодической таблицы элементов (новая версия IUPAC), предпочтительно
 25 серу, m равно 0, n и s равны 1. R³ предпочтительно означает C₆-C₂₀ арильную группу,
 такую как фенильная или нафтильная группа, или C₇-C₂₀алкиларильную группу, в которой
 алкильная группа орто-замещена у арильного заместителя и является, например,
 орто-метилфенильной группой, или арильная группа является 2,4-дизамещенной
 фенильной группой, такой как 2,4-диметилфенил. R⁴ предпочтительно не является
 30 водородом. R⁵ предпочтительно означает водород.

В данном классе металлоценов по настоящему изобретению кольцо, содержащее
 гетероатом, имеет двойную связь и, таким образом, относится к ароматическому типу.

Неограничивающими примерами указанного класса соединений являются:

дихлорид
 35 диметилсиландиилбис-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония;

дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-(3,5-диметилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония;

дихлорид
 диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2'-метил-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)]циркония.
 40

К другому особенно предпочтительному классу металлоценов по настоящему
 изобретению относятся соединения, в которых Y и Z означают фрагмент формулы (II), L
 означает группу >C(R¹⁷), R¹ означает атом водорода, R² не является водородом.

Неограничивающими примерами указанного класса соединений являются:

дихлорид изопропилиденбис-6-(4-метилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
 45 метил;

дихлорид изопропилиденбис-6-(4-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
 метил;

дихлорид изопропилиденбис-6-(4-трет-бутилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
 50 метил;

дихлорид изопропилиденбис-6-(4-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и
 метил;

дихлорид метиленбис-6-(4-метилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;

дихлорид метиленбис-6-(4-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид метиленбис-6-{4-трет-бутилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил;
 дихлорид метиленбис-6-(4-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)циркония и метил.

К еще одному особенно предпочтительному классу металлоценовых соединений по
 5 настоящему изобретению относятся соединения формулы (I), в которой Y и Z оба означают
 фрагмент формулы (II), m равно 2 и R⁵ не является водородом.

Неограничивающими примерами указанного класса соединений являются:

дихлорид

10 диметилсиландиилбис-6-(1,1,2,5-тетраметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркон
 ия и метил;

дихлорид

диметилсиландиилбис-6-(1,1,2,5-тетраметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]циклопентад
 иен)циркония и метил;

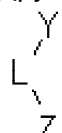
дихлорид

15 изопропилиденбис-6-(1,1,2,5-тетраметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)циркония и
 метил;

дихлорид

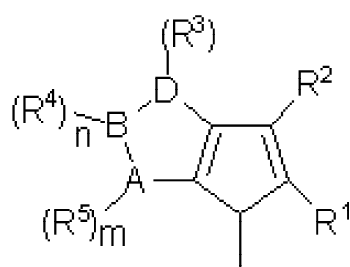
изопропилиденбис-6-(1,1,2,5-тетраметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]циклопентадиен)
 циркония и метил;

20 Другим объектом настоящего изобретения является класс лигандов формулы (V):



25 (V)

где Y' означает фрагмент формулы (VI):

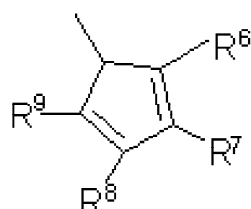


35 (VI)

где R¹, R², R³, R⁴, R⁵, A, B, D, n, m, и s имеют указанные выше значения и кольцо,
 содержащее A, B и D, может иметь двойные связи в любых допустимых положениях и
 относится к ароматическому типу;

40 и/или его изомеры с двойными связями;

Z' выбран из фрагмента формулы (VI) и фрагмента формулы (VII):



45 (VII)

и/или его изомеров с двойными связями;

R⁶, R⁷, R⁸ и R⁹ имеют указанные выше значения;

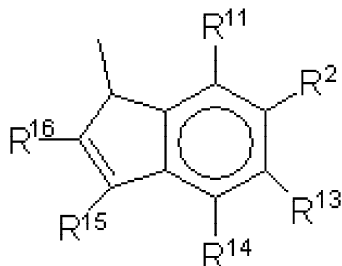
когда Z' аналогичен Y', A, B и D в Y' и Z' могут иметь одинаковые или различные

значения;

L является вышеуказанным двухвалентным мостиком. Z' предпочтительно аналогичен Y'; R¹ означает C₁-C₂₀ алкильную группу, предпочтительно метильную группу, R² означает водород. R³ не является водородом, B и D означают атомы углерода, A означает элемент группы 16 периодической таблицы элементов (новая версия IUPAC), предпочтительно серу, m равно 0, n и s равны 1. R³ более предпочтительно означает C₆-C₂₀ арильную группу, такую как фенильная или нафтильная группа, или C₇-C₂₀ алкиларильную группу, в которой алкильная группа ортозамещена или орто- и метазамещена у арильного заместителя и является, например, ортометилфенильной группой или 2,4-метилфенильной группой.

R⁴ предпочтительно не является водородом. R⁵ предпочтительно означает водород.

Когда Z' отличается от Y', он предпочтительно означает фрагмент формулы (VIII):



(VIII)

и/или его изомеры с двойными связями;

где R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ и R¹⁶ имеют указанные выше значения.

Неограничивающими примерами указанного класса соединений являются:

диметилбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен) силан;

диметилбис-6-(3-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен) силан;

диметилбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен) силан;

диметилбис-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)силан;

диметилбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тиофен]силан;

диметилбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тиофен]силан;

диметилбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]тиофен]силан;

диметилбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)силан;

диметилбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)силан;

диметилбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)силан;

диметилбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)силан;

диметилбис-6-(2,5-дитриметилсилил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]тиофен)силан;

диметилбис-6-(3-метилциклопентадиенил[1,2-b]силол)силан;

диметилбис-6-(3-изопропилциклопентадиенил[1,2-b]силол)силан;

диметилбис-6-(3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)силан;

диметилбис-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)силан;

диметилбис-6-[2,5-диметил-3-(2-метилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]силол]силан;

диметилбис-6-[2,5-диметил-3-(2,4,6-триметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]силол]силан;

и;

диметилбис-6-[2,5-диметил-3-мезитиленциклопентадиенил[1,2-b]силол]силан;

диметилбис-6-(2,4,5-триметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)силан;

диметилбис-6-(2,5-диэтил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)силан;

диметилбис-6-(2,5-диизопропил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)силан;

диметилбис-6-(2,5-ди-трет-бутил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)силан;

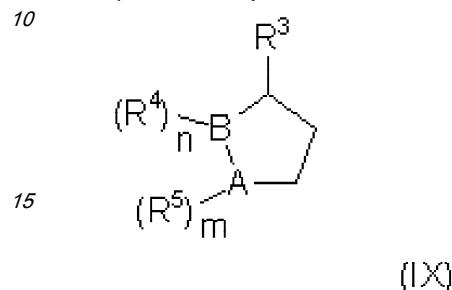
диметилсилил-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b]силол)-1-(2-метил-4-фенил)линденил)силан;

диметилбис-6-(2,5-диметил-3-фенилциклопентадиенил[1,2-b] тιοфен)силан;
 диметилбис-6-[2,5-диметил-3-(2'-метилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тιοфен]силан;
 диметилбис-6-(3,5-диметилциклопентадиенил[1,2-b]тιοфен) силан.

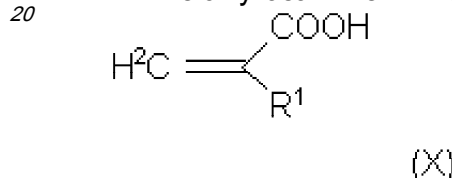
Вышеуказанные соединения формулы (V) особенно пригодны в качестве промежуточных
 5 лигандов для получения металлоценовых соединений формулы (I).

Еще одним объектом настоящего изобретения является способ получения лиганда
 формулы (V), где L Y' и Z' имеют указанные выше значения при условии, что R² означает
 водород и D означает атом углерода, который включает нижеследующие стадии:

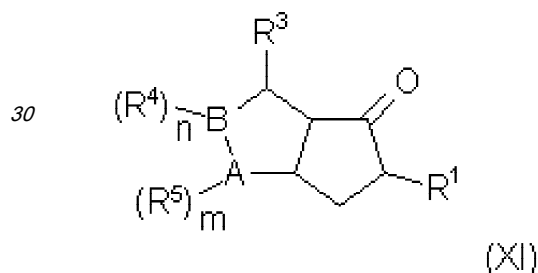
а) контактирование соединения формулы (IX)



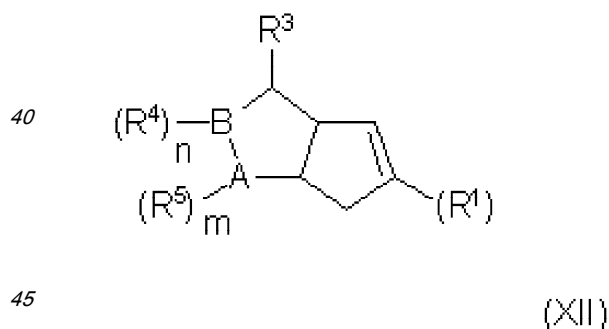
где двойные связи могут находиться в любых допустимых положениях; A, B, R³, R⁴, R⁵,
 n и m имеют указанные выше значения, с соединением общей формулы (X):



где R¹ имеет указанные выше значения; в присутствии циклизующего агента, что дает
 соединение общей формулы (XI):



где двойные связи могут находиться в любых допустимых положениях;
 б) превращение полученного соединения в соединение формулы (XII):



где двойные связи могут находиться в любых допустимых
 положениях; и

когда Z' аналогичен Y', а A и B в Y' и Z' имеют одинаковые или различные значения:

с1) производят обработку соединения формулы (XII) основанием, выбираемым из
 50 гидроксидов и гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, металлического натрия
 и калия и металлоорганических солей лития, и осуществляют последующее контактирование
 с соединением формулы LQ₂ (XIII), в которой L имеет указанные выше значения и Q
 означает атом галогена, выбираемый из хлорида, иодида и бромиды, предпочтительно

бром, причем молярное соотношение между соединениями формул (XII) и (XIII) равно по крайней мере 2;

или когда Z' является соединением формулы (VII):

с2) производят обработку соединения формулы (XII) основанием, указанным в пункте с1)

и осуществляют последующее контактирование с соединением формулы Z'LQ (XIV), в которой L имеет указанные выше значения и Q означает атом галогена, выбираемый из хлорида, иодида и бромида.

В способе по настоящему изобретению циклизующий агент предпочтительно выбирают из фосфорпентоксидметансульфоновой кислоты (PPMA) и полифосфорной кислоты (PPA).

В способе по настоящему изобретению соединение общей формулы (X) выбирают из α,β -ненасыщенных кислот. Наиболее предпочтительной является метакриловая кислота.

В способе по настоящему изобретению соединение общей формулы (IX) предпочтительно является 1-метил-3-бромтиофеном.

В способе по настоящему изобретению превращение в соединение формулы (XII) предпочтительно осуществляют в присутствии восстановителя и моногидадра паратолуолсульфоновой кислоты.

В способе по настоящему изобретению восстановитель предпочтительно является алюмогидридом лития (LiAlH_4).

Неограничивающими примерами соединений формулы LQ_2 (XIII) являются диметилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан, диметилдихлоргерманий, 2,2-дихлорпропан и 1,2-дибромэтан.

В способе по настоящему изобретению соединение формулы LQ_2 (XIII) предпочтительно является диметилдихлорсиланом.

Неограничивающими примерами соединений, способных образовывать анионное соединение формулы (XII), являются гидроксиды и гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, металлический натрий и калий и металлоорганические соли лития. Предпочтительным соединением является бутиллитий.

Неограничивающими примерами связующих агентов, используемых на стадии а), являются связующие агенты на основе Ni, Pd или Pt. Широко применяемые связующие агенты указанного типа описаны в "Comprehensive organic synthesis" Eds. B.M. Trost and I. Fleming, Pergamon, Oxford, (1991), Vol 3, Part 1: 1.6, p 241.

Предпочтительным связующим агентом является бис(дифенилфосфино)пропан]дихлорникель(II) (Ni(dPPP)).

Вышеуказанные мостиковые лиганды предпочтительно синтезируют, добавляя раствор органического соединения лития в апротонном растворителе к раствору соединения (XII) в апротонном полярном растворителе. Полученный таким образом раствор, содержащий соединение (XII) в анионной форме затем добавляют к раствору соединения формулы LQ_2 (XIII) в апротонном полярном растворителе. Мостиковый лиганд можно отделить известными методами.

Неограничивающими примерами апротонных полярных растворителей, которые можно использовать в вышеуказанном способе, являются тетрагидрофуран, диметоксиэтан, диэтиловый эфир, толуол и дихлорметан. Неограничивающими примерами апротонных растворителей, пригодных для использования в вышеуказанном способе, являются пентан, гексан и бензол.

На протяжении выполнения всего способа температура предпочтительно находится в интервале от -180°C до 80°C , более предпочтительно от -20 до 40° .

Еще одним объектом настоящего изобретения является способ получения металлоценовых соединений формулы (I) взаимодействием вышеописанного лиганда формулы (V) с соединением, способным образовывать соответствующее дианионное соединение, и затем с соединением формулы MX_{p+2} где M, X и p имеют указанные выше значения.

Соединение, способное образовывать указанный дианион, выбирают из группы,

включающей гидроксиды и гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, металлический натрий и калий и металлоорганические соли лития, причем указанный анион предпочтительно является н-бутиллитием.

Неограничивающими примерами соединений формулы MX_{p+2} являются тетрахлорид титана, тетрахлорид циркония и тетрахлорид гафния.

В частности, указанные мостиковые лиганды растворяют в апротонном полярном растворителе и к полученному раствору добавляют раствор органического соединения лития в аполярном растворителе. Полученное таким образом анионное соединение отделяют, растворяют в апротонном полярном растворителе и затем добавляют к суспензии соединения MX_{p+2} в апротонном полярном растворителе. В конце реакции образовавшийся твердый продукт отделяют от реакционной смеси методами, обычно используемыми в данной области техники.

Неограничивающими примерами апротонных полярных растворителей, пригодных для использования в вышеуказанных способах, являются тетрагидрофуран, диметоксиэтан, диэтиловый эфир, толуол и дихлорметан. Неограничивающими примерами аполярных растворителей, пригодных для использования в вышеуказанном способе, являются пентан, гексан и бензол.

На протяжении выполнения всего способа температура предпочтительно находится в интервале от -180°C до 80°C , более предпочтительно от -20°C до 40°C .

Когда, по крайней мере, один заместитель X в металлоценовом соединении формулы (I) не является галогеном, необходимо заместить, по крайней мере, один заместитель X в полученном металлоцене, по крайней мере, одним другим заместителем, не являющимся галогеном. Такую реакцию замещения осуществляют методами, известными в данной области техники. Например, когда заместители X являются алкильными группами, металлоцены можно подвергать взаимодействию с алкилмагниегалогенидами (реактивы Гриньяра) или с литийалкильными соединениями.

На протяжении выполнения всего способа температура предпочтительно находится в интервале от -180°C до 80°C более предпочтительно от -20°C до 40°C .

Гетероциклические металлоценовые соединения по настоящему изобретению можно эффективно использовать в качестве компонентов катализаторов для полимеризации олефинов.

Таким образом, еще одним объектом настоящего изобретения является катализатор для полимеризации олефинов, полученный в результате контактирования:

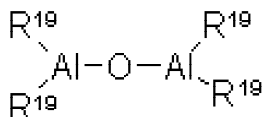
А) металлоценового соединения формулы (I) и

В) алюмоксана и/или соединения, способного образовывать алкильный катион металлоцена.

Алюмоксан, используемый в качестве компонента (В), можно получить, подвергая воду взаимодействию с алюминийорганическим соединением формулы $\text{H}_j\text{AlR}^{18}_{3-j}$ или $\text{H}_j\text{Al}_2\text{R}^{18}_{6-j}$ где заместители R^{18} , имеющие одинаковые или различные значения, означают атомы водорода, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ алкил, $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ циклоалкил, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ арил, $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ алкиларил или $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ арилалкил, необязательно содержащие атомы кремния или германия, при условии, что по крайней мере один R^{18} не является галогеном и j равно 0-1, являясь также дробным числом. При осуществлении этой реакции молярное соотношение Al/вода предпочтительно находится в интервале от 1:1 до 100:1.

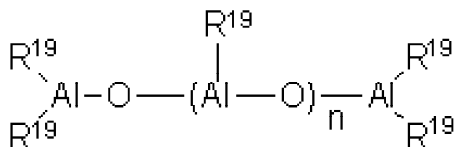
Молярное соотношение между алюминием и металлом в металлоцене составляет от около 10:1 до около 20000:1, более предпочтительно от около 100:1 до около 5000:1. Можно использовать более высокое молярное соотношение алюминий/цирконий с достижением хороших результатов, даже если оно не применяется в промышленном масштабе.

Алюмоксаны, используемые в катализаторе по данному изобретению, являются линейными соединениями, соединениями с разветвленной цепью или циклическими соединениями, содержащими, по крайней мере, одну группу типа:

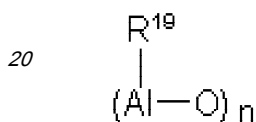


5 где заместители R^{19} , имеющие одинаковые или различные значения, означают атомы водорода, C_1 - C_{20} алкил, C_3 - C_{20} циклоалкил, C_6 - C_{20} арил, C_7 - C_{20} алкиларил или C_7 - C_{20} ариалкил, необязательно содержащие атомы кремния или германия, или группу $-O-Al(R^{19})_2$ и там, где это возможно, некоторые заместители R^{19} могут быть атомами галогена.

10 В частности, алюмоксаны формулы:



15 можно использовать в качестве линейных соединений, в которых n равно 0 или является целым числом от 1 до 40 и заместители R^{19} имеют указанные выше значения, или алюмоксаны формулы:



можно использовать в качестве циклических соединений, в которых n является целым числом от 2 до 40 и заместители R^6 имеют указанные выше значения.

25 Примерами алюмоксанов, пригодных для использования в настоящем изобретении, являются метилалюмоксан (MAO), тетра(изобутил)алюмоксан (TIBAO), тетра(2,4,4-триметилпентил) алюмоксан (TIOAO), тетра (2, 3-ди-метилбутил) алюмоксан (TDMBAO), тетра(2,3,3-триметилбутил)алюмоксан (TTMBAO).

Другими представляющими интерес алюмоксанами являются соединения, полученные взаимодействием воды с алюминийорганическим соединением, описанным в международной заявке на патент PCT/EPOO/09111, таким как
30 трис(2-фенилпропил)алюминий, трис[2-(4-фторфенил)пропил]алюминий, трис[2-(4-хлорфенил)пропил]алюминий, трис[2-(3-изопропилфенил)пропил]алюминий, трис(2-фенилбутил)алюминий, трис(3-метил-2-фенилбутил)алюминий,
35 трис(2-фенилпентил)алюминий, трис[2-(пентафторфенил)пропил]алюминий, трис[2,2-дифенилэтил] алюминий и трис[2-фенил-2-метилпропил]алюминий. Другие представляющие интерес сокатализаторы, в которых алкильные группы имеют специфические структуры разветвленной цепи, описаны в заявке на патент WO 99/21899.

Неограничивающими примерами соединений алюминия, описанными в указанной заявке на патент PCT, являются трис(2,3,3-триметилбутил)алюминий, три с(2,3-диметилгексил) алюминий, трис(2,3-диметилбутил)алюминий, трис(2,3-диметилпентил)алюминий, трис(2,3-диметилгептил)алюминий, трис(2-метил-3-этилпентил)алюминий, трис(2-метил-3-этил-гексил) алюминий, трис(2-метил-3-этилгептил)алюминий, трис(2-метил-3-пропилгексил)алюминий, трис(2-этил-3-метилбутил)алюминий,
45 трис(2-этил-3-метилпентил)алюминий, трис(2,3-диэтилпентил) алюминий, трис(2-пропил-3-метилбутил)алюминий, трис[2-изопропил-3-метилбутил]алюминий, трис(2-изобутил-3-метил-пентил)алюминий, трис(2,3,3-триметилпентил)алюминий, трис(2, 3,3-триметилгексил)алюминий, трис(2-этил-3,3-диметилбутил) алюминий, трис(2-этил-3,3-диметилпентил) алюминий, трис(2-изопропил-3,3-диметилбутил)алюминий,
50 трис(2-триметилсилил-пропил)алюминий, трис(2-метил-3-фенилбутил)алюминий, трис(2-этил-3-фенилбутил)алюминий, трис(2,3-диметил-3-фенилбутил) алюминий, а также соответствующие соединения, в которых одна из гидрокарбильных групп замещена атомом водорода, и соединения, в которых одна или две гидрокарбильные группы замещены

изобутильной группой.

Другими представляющими интерес соединениями алюминия являются соединения, в которых R^{18} содержит арильную группу, такие как трис-(2-фенилпропил)алюминий, трис[2-(4-фторфенил)пропил]алюминий, трис-[2-(4-хлорфенил)пропил]алюминий, трис[2-(3-изопропилфенил)пропил]алюминий, трис(2-фенилбутил)алюминий, трис(3-метил-2-фенилбутил)алюминий, трис(2-фенилпентил)алюминий, трис[2-(пентафторфенил)пропил]алюминий, трис[2,2-дифенилэтил]алюминий и трис[2-фенил-2-метилпропил]алюминий. Среди вышеуказанных соединений алюминия предпочтительными являются триметилалюминий (TMA), триизобутилалюминий (TIBAL), трис(2,4,4-триметилпентил)алюминий (TIOA), трис(2,3-диметилбутил)алюминий (TDMBA), трис(2,3,3-триметилбутил)алюминий (TTMBA), трис(2-фенил-пропил)алюминий (TPPA), трис[2-(4-фторфенил)пропил]алюминий (TFPPA).

Неограничивающими примерами соединений, способных образовывать алкильный катион металлоцена являются соединения формулы D^+E^- , где D^+ означает кислоту Бронстеда, которая способна высвобождать протон и необратимо взаимодействовать с заместителем X металлоцена формулы (I), и E^- означает совместимый анион, который способен стабилизировать активные каталитические формы, образующиеся в результате взаимодействия двух соединений, и является достаточно лабильным для удаления олефиновым мономером. Анион V^- предпочтительно содержит один или несколько атомов бора. Более предпочтительно анион V^- является анионом формулы $Var_4^{(-)}$ где заместители Ar, имеющие одинаковые или различные значения, являются арильными радикалами, такими как фенил, пентафторфенил, бис(трифторметил)фенил. Особенно предпочтительным соединением является тетракиспентафторфенилборат. Кроме того, соединения формулы Var_3 можно использовать в тех случаях, когда Ar означает C_7-C_{20} арильную группу, необязательно замещенную гетероатомами.

Катализаторы, используемые в способе по настоящему изобретению, можно также наносить на инертные носители. Такие катализаторы получают, нанося металлоцен (A) или продукт его взаимодействия с компонентом (B), либо компонент (B) и затем металлоцен (A) на такой носитель, как, например, диоксид кремния, оксид алюминия, сополимеры стирола и дивинилбензола, полиэтилен или полипропилен. Полученное таким образом твердое соединение в сочетании с последующим добавлением соединения алкилалюминия в чистом виде или предварительно подвергнутого взаимодействию с водой можно эффективно использовать в газофазной полимеризации.

Катализаторы по настоящему изобретению можно эффективно использовать в реакциях гомополимеризации и сополимеризации олефинов. Поэтому еще одним объектом настоящего изобретения является способ полимеризации одного или нескольких олефинов, который включает осуществление реакции полимеризации одного или нескольких олефиновых мономеров в присутствии вышеописанного катализатора.

Катализаторы по настоящему изобретению можно использовать при осуществлении реакции гомополимеризации олефинов, таких как этилен, для получения НВРЕ или альфа-олефинов, таких как пропилен и 1-бутен. Особенно интересные результаты могут быть получены при полимеризации пропилена, осуществляемой в присутствии вышеописанного катализатора, содержащего металлоцен по настоящему изобретению.

Было обнаружено, что, когда полимеризацию пропилена проводят в присутствии металлоценовых соединений по настоящему изобретению, полученные полипропилены имеют высокую неожиданно молекулярную массу. Характеристическая вязкость (I.V.) полученного полипропилена обычно выше 0,5 дл/г, предпочтительно равна 1 дл/г и может достигать значений более 5 дл/г и даже выше.

Полученные пропиленовые полимеры характеризуются высокими значениями изотактичности. Так, количество последовательностей mrrm (в мол.%) является исключительно низким. Количество последовательностей mrrm (в мол.%) обычно меньше 1, предпочтительно меньше 0,5.

Когда полимеризацию пропилена осуществляют в присутствии металлоценовых соединений по настоящему изобретению, полученный полипропилен имеет значительно высокую температуру плавления. Температура плавления полученного полипропилена превышает 145°C и может достигать 160°C и даже выше.

Особенно интересные результаты можно получить, используя катализатор по настоящему изобретению, в котором Y и Z имеют формулу (II) и R³ означает C₆-C₂₀арил, C₇-C₂₀алкиларил или C₇-C₂₀арилалкил, вместе с соединениями, способными образовывать алкильный катион металлоцена формулы T⁺V⁻, где T и V имеют указанные выше значения. Используя указанный сокатализатор, можно получить в высшей степени изоспецифические полимеры с очень низким значением ошибки структурирования.

Отличительной особенностью металлоценов по данному изобретению является также то, что использование небольшого количества водорода, помимо регулирования молекулярной массы, значительно увеличивает активность полимеризации.

Катализаторы по настоящему изобретению можно также использовать в вышеописанном способе для сополимеризации пропилена с одним или несколькими альфа-олефинами, такими как, например, этилен, 1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-эзадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен, аллилциклогексен, циклопентен, стирол, циклогексен, норборнен и 4,6-диметил-1-гептен. Сополимеры пропилен/этилен и пропилен/1-бутен являются предпочтительными. При использовании в качестве сомономера 1-бутена получают сополимеры с относительно высокой молекулярной массой, но относительно низкой температурой плавления.

При получении сополимеров пропилен/этилен добавление этилена существенно уменьшает молекулярную массу сополимеров, из чего следует, что этилен можно использовать также для регулирования молекулярной массы.

Другим интересным применением катализаторов по настоящему изобретению является их использование для сополимеризации этилена с высшими олефинами. В частности, катализаторы по данному изобретению можно использовать для получения LLDPE.

Приемлемыми олефинами, используемыми в качестве сомономеров, являются α-олефины формулы CH₂=CHR²⁰, где R²⁰ означает алкильный радикал с 1-10 атомами углерода или арильный радикал с 6-20 атомами углерода, и циклоолефины. Примерами указанных олефинов являются пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-эзадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен, аллилциклогексен, циклопентен, стирол, циклогексен, норборнен и 4,6-диметил-1-гептен.

Сополимеры могут также содержать небольшие количества звеньев, полученных из полиенов, в частности из диенов с прямой цепью или циклических диенов, диенов с сопряженными или несопряженными двойными связями, таких как 1,4-гексадиен, изопрен, 1,3-бутадиен, 1,5-гексадиен и 1,6-гептадиен.

Звенья, полученные из α-олефинов формулы CH₂=CHR²⁰, где R²⁰ означает алкильный радикал с 1-10 атомами углерода или арильный радикал с 6-20 атомами углерода, циклоолефинов и/или полиенов, предпочтительно присутствуют в сополимерах в количествах от 1 до 20 мол.%.

Насыщенные эластомерные сополимеры могут содержать этиленовые звенья, α-олефины и/или диолефины с несопряженными двойными связями, способные образовывать циклические полимеры. Ненасыщенные эластомерные сополимеры могут содержать наряду со звеньями, полученными в результате полимеризации этилена и α-олефинов, небольшие количества ненасыщенных звеньев, полученных в результате сополимеризации одного или нескольких полиенов. Ненасыщенные звенья предпочтительно составляют от 0 до 5 мас.%.

Неограничивающими примерами приемлемых α-олефинов являются пропилен, 1-бутен и 4-метил-1-пентен. Приемлемыми диолефинами с несопряженными двойными связями, которые способны образовывать циклические полимеры, являются 1,5-гексадиен, 1,6-гептадиен и 2-метил-1,5-гексадиен.

Неограничивающими примерами приемлемых полиенов являются:

(i) полиены, способные высвободить ненасыщенные звенья, такие как:

линейные диены, диены с несопряженными двойными связями, такие как транс-1,4-гексадиен, цис-1,4-гексадиен, 6-метил-1,5-гептадиен, 3,7-ди-метил-1,6-октадиен и 11-метил-1,10-додекадиен;

бициклические диолефины, такие как 4,5,8,9-тетрагидроинден, 6- и 7-метил-4,5,8,9-тетрагидроинден;

алкенил- или алкилиденнорборнены, такие как 5-этилиден-2-норборнен, 5-изопропилиден-2-норборнен и экзо-5-изопропенил-2-норборнен ;

- полициклические диолефины, такие как дициклопентадиен, трицикло-[6.2.1.0^{2,7}]4,9-ундекадиен и их 4-метильное производное;

(ii) диолефины с несопряженными двойными связями, способные образовывать циклические полимеры, такие как 1,5-гексадиен, 1,6-гептадиен и 2-метил-1,5-гексадиен;

(iii) диолефины с сопряженными двойными связями, такие как бутадиен и изопрен.

Катализатор по настоящему изобретению можно также использовать для получения гомополимера 1-бутена.

Катализаторы по настоящему изобретению можно также использовать для получения полимеров циклоолефина. Моноциклические и полициклические олефиновые мономеры можно гомополимеризовать или сополимеризовать с линейными олефиновыми мономерами.

Способы полимеризации по настоящему изобретению можно осуществлять в газовой или жидкой фазе необязательно в присутствии инертного углеводородного растворителя, в частности, ароматического (такого как толуол) или алифатического (такого как пропан, гексан, гептан, изобутан и циклогексан).

Температура полимеризации обычно находится в интервале от около 0 °C до около 250 °C. В частности, в процессе полимеризации пропилена температура обычно находится в интервале от 20°C до 150°C, предпочтительно от 40°C до 90°C.

Давление полимеризации составляет от 0,5 до 100 бар, предпочтительно от 2 до 50 бар и более предпочтительно от 4 до 30 бар.

Молекулярную массу полимеров можно изменять, изменяя температуру полимеризации, тип или концентрацию компонентов катализатора или используя регуляторы молекулярной массы, такие как, например, водород.

Молекулярно-массовое распределение можно изменять, используя смеси разных металлоценов, осуществляя полимеризацию в несколько этапов при разных температурах полимеризации и/или используя регулятор молекулярной массы в разных концентрациях.

Выходы продукта полимеризации зависят от чистоты металлоценового компонента катализатора. Поэтому для того, чтобы увеличить выходы продукта полимеризации, металлоцены обычно используют после очистки.

Компоненты катализатора могут быть введены во взаимодействие до полимеризации. Предполимеризационное взаимодействие обычно осуществляют при концентрациях от 1 до 10⁻⁸ моль/л металлоценового компонента (А) и от 10 до 10⁻⁸ моль/л компонента (В). Предварительное контактирование обычно осуществляют в присутствии углеводородного растворителя и, если это возможно, небольших количеств мономера. Время предварительного контактирования обычно составляет от 1 минуты до 24 часов.

Нижеследующие примеры приведены только для иллюстрации и не ограничивают объем изобретения.

Экспериментальная часть

Вещества и способы

Все синтезы выполнены в атмосфере азота в предварительно высушенной стеклянной посуде за исключением особо оговоренных случаев. Растворители для чувствительных к воздействию воздуха соединений очищены следующим образом: ТГФ, простой эфир и толуол очищают перегонкой от натрия/бензофенона, пентан очищают перегонкой от натрия/бензофенона/триглица, дихлорметан перегоняют от CaH₂ и хранят над ситами 4А.

Метилалюмоксан (10 мас.% раствор в толуоле) производится фирмой Witco Corp.

МС. Масс-спектры промежуточных органических соединений измерены устройством HP 6890 серии 6С, оснащенным избирательным детектором масс-спектра 5973.

Синтез алюминийорганических соединений для примеров 41-48

5 Общий способ

Все реакции осуществляют в атмосфере азота в защитной камере с перчатками или в условиях Шленка с использованием высушенной в печи стеклянной посуды. Толуол, используемый в качестве растворителя, сушат над молекулярным ситом 4А. Все алкены сушат над молекулярным ситом 4А перед использованием.

10 Трис(2-метилпропоил)алюминий (ТІВА) производится фирмой Aldrich и используется в виде чистого соединения. Трис (2-фенилпропил) алюминий - $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CHMePh})_3$ (ТРРА)

В защитной камере с перчатками альфа-метилстирол (283 г, 2,3 моль, Aldrich, высушенный над ситом) растворяют в сухом толуоле (примерно 300 мл) в 3-горлой колбе емкостью 1 л. Через 10 минут $\text{Al} \{ \text{CH}_2\text{CHMe}_2 \}_3$ (ТІВА, 100 мл, 0,395 ммоль, ex-Witco) добавляют шприцем к быстро перемешиваемому раствору при комнатной температуре. Реакционную колбу вынимают из защитной камеры с перчатками, при этом обратный холодильник и трубопровод подачи азота присоединяют к вытяжному шкафу. Изобутиновый продукт собирают, используя градуированный сосуд, погруженный в баню со смесью ацетона и сухого льда при -78°C . Реакционную смесь нагревают в течение 90 минут до достижения внутренней температуры $110,7^\circ\text{C}$. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 16 часов (конечная температура дефлегмации $126,4^\circ\text{C}$), получая при этом примерно 100% теоретического максимального выхода изобутена (примерно 3,0 эквивалента/Al). Оставшийся олефин и растворитель удаляют в вакууме (50°C , 0,05 мбар, 90 мин), используя баню со смесью сухого льда и ацетона, что дает 162 г трис(2-фенилпропил)алюминия.

Трис [2 - (4 -фторфенил) пропил] алюминий - $\text{Al} [\text{CH}_2\text{CHMe}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]_3$ (ТІРРА)

В защитной камере с перчатками 2-(4-фторфенил)пропилен (65,1 г, 0,48 моль, AcF, высушенный над ситом) растворяют в сухом толуоле (примерно 70 мл) в 3-горлой колбе емкостью 250 мл. Через 10 минут $\text{Al} \{ \text{CH}_2\text{CHMe}_2 \}_3$ (ТІВА, 27,9 мл, 0,120 моль, ex-Witco) добавляют шприцем к быстро перемешиваемому раствору. Реакционную колбу вынимают из защитной камеры с перчатками, при этом обратный холодильник и трубопровод подачи азота присоединяют к вытяжному шкафу. Изобутиновый продукт собирают, используя градуированный сосуд, погруженный в баню со смесью ацетона и сухого льда при -78°C . Реакционную смесь нагревают в течение 90 минут до достижения внутренней температуры $119,6^\circ\text{C}$. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 16 часов (конечная температура дефлегмации $123,5^\circ\text{C}$), получая при этом примерно 100% теоретического максимального выхода изобутена. Оставшийся олефин и растворитель удаляют в вакууме (60° , 0,05 мбар, 90 мин), используя баню со смесью сухого льда и ацетона, что дает 50 г трис[2-(4-фторфенил)пропил]алюминия.

Трис (2,3-диметилбутил) алюминий (ТDMBA)

Трис(2,3-диметилбутил)алюминий получают способом, описанным в заявке на патент WO 99/21899.

45 Трис(2,4,4-триметилпентил)алюминий {ТІОА}

Данное соединение алюминия получают способом, описанным в Liebigs Ann. Chem., Volume 629, 1960, Ziegler et al. "Aluminiumtrialkyle und Dialkyl-aluminiumhydride aus Aluminiumisobutyl-Verbindungen [Aluminum trialkyls and dialkyl-aluminum hydrides from aluminum isobutyl compounds]", pages 14-19.

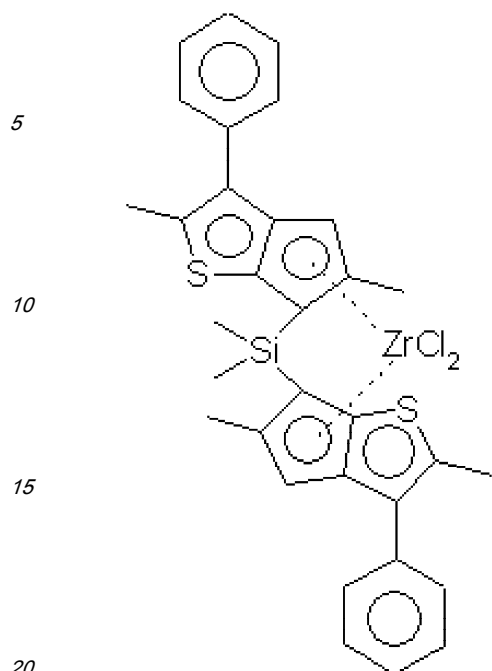
50 Получение металлоценов

Пример 1

Синтез дихлорида

диметилсиландиилбис-6-(2,5-диметил-3-фенил-циклопентадиенил[1,2-b]тиофен) циркония -

{{(2,5-Me₂-3-Ph-циклопенто [2,3-b] тиофен-6-ил)₂ SiMe₂} ZrCl₂ (C3)}



Синтез 3-бром-2-метилтиофена

К раствору, содержащему 62,0 г (610 ммоль, 88 мл) диизопропиламина, растворенного в 150 мл ТГФ, добавляют 2,5М раствор бутиллития в гексане (610 ммоль, 210 мл) при 0 °С. Закончив добавление, раствор перемешивают в течение 30 минут. Колбу, содержащую LDA, охлаждают до -78°С и по каплям добавляют раствор, содержащий 100 г (610 ммоль) 3-бромтиофена, растворенного в 60 мл ТГФ. Закончив добавление, раствор нагревают до 0 °С (на бане со льдом) и перемешивают в течение 30 минут. Температуру реакционной суспензии понижают до -78°С и одной порцией добавляют раствор, содержащий 86,5 г (610 ммоль) изометана, растворенного в 40 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают в течение 30 минут при -78°С, нагревают до комнатной температуры и продолжают перемешивать еще 1 час. Органический слой собирают диэтиловым эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния, фильтруют и растворители удаляют в вакууме. Получают светло-оранжевое масло (89,8 г, 90,7%, ГХ). Выход: 74,8%. Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃): δ 7,1 (д, 1H), 6,9 (д, 1H), 2,4 (с, 3H). Спектр ¹³C-ЯМР (CD₂C₂): δ 134,6, 130,3, 123,3, 109,8, 14,8. EI-МС: m/z (%) 176,178 (M⁺ 57), 97 (100), 81 (4), 69 (12), 53 (14).

Синтез 2-Ме-3-фенилтиофена

К суспензии, содержащей 3-бром-2-метилтиофен (89,8 г, 460 ммоль) и 1 г [бис(дифенилфосфино)пропан]дихлорникеля (Ni(DPPP)Cl₂) в 200 мл диэтилового эфира по каплям добавляют раствор, содержащий фенилмагниибромид в диэтиловом эфире (456 ммоль, 3 M, 152 мл). Закончив добавление, содержимое реакционной колбы перемешивают в течение 1 часа и гасят водой. Органическую фракцию экстрагируют дихлорметаном, промывают водой, сушат над сульфатом магния и растворители удаляют в вакууме. Получают темно-оранжевое масло (77,13 г, 87,2%, ГХ). Выход: 84,7%. Спектр ¹H-ЯМР (м.д., CDHCl₂): δ 7,3-7,6 (м, 5H), 7,1-7,25 (м, 2H), 2,6 (с, 3H), Спектр ¹³C-ЯМР (CD₂Cl₂): δ 139,1, 137,2, 134,6, 129,6, 129,2, 129,1, 128,9, 128,8, 127,7, 127,5, 127,1, 122,0, 14,4. EI-МС: m/z (%) 176 (6), 175 (18), 174 (100), 173 (98), 172 (6), 171 (14), 158 (2), 147 (9), 141 (15), 135 (4), 129 (18), 115 (15).

Синтез 2,5-Me₂-3-Ph-5,6-дигидроциклопента [1,2-b]тиофен-4-она

Раствор, содержащий 2-Ме-3-фенилтиофен (124,7 г, 542 ммоль), метакриловую кислоту (61,7 г, 715 ммоль) и 200 мл дихлорметана, медленно добавляют к 1000 г суперполифосфорной кислоты (супер-PPA), перемешивая смесь при 70 °С. Колбу с

содержимым нагревают с обратным холодильником в течение 10 часов и во время реакции дополнительно добавляют 208 г метакриловой кислоты в 250 мл дихлорметана в виде 60 или 75 г порций. Реакционную смесь перемешивают в течение 10 часов и выливают на лед. Органический слой собирают 20% (об./об.) дихлорметана в гексане, промывают водой, насыщенным раствором гидрокарбоната натрия и водой. Органический слой сушат над сульфатом магния, фильтруют и растворители удаляют в вакууме, получая при этом темно-коричневое масло. Выход: 202,9 г (81,7%, ГХ, 95,6%). Полученное масло используют на последующих стадиях без дополнительной очистки. Примечание: два изомера из 16 выделяют с соотношением 3:1. Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,05-7,4 (м, 5H), 2,6-3,0 (м, 2H), 2,3 (с, 3H), 1,7-1,85 (м, 1H), 1,1 (д, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 199,9, 167,6, 152,1, 136,5, 134,6, 130,4, 129,6, 139,4-127,1, 46,5, 33,8, 17,1, 17,0, 16,2. EI-МС: m/z (%) 242 (100), 227 (54), 214 (10), 213 (17), 199 (38), 185 (21), 184 (11), 165 (14), 152 (8), 139 (4), 128 (5), 115 (12).

Синтез 2,5- Me_2 -3-Ph-4,5,6-тригидроциклопента

[1,2-b]тиофен-4-ола

1,0 М раствор алюмогидрида лития в простом эфире (300 ммоль, 300 мл) добавляют по каплям при 0 °С к 202 г 2,5- Me_2 -3-Ph-5,6-дигидроциклопента[1,2-b]тиофен-4-она, растворенного в 300 мл ТГФ. Закончив добавление, температуру реакционной колбы повышают до комнатной температуры и смесь перемешивают в течение 2 часов. Реакционную смесь гасят водой, органический слой собирают простым эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния, фильтруют и растворители удаляют в вакууме. Получают несколько изомеров продукта. Выполняя повторную промывку сферических частиц лития, дополнительно получают 16 г вещества. Продукт получают в виде желтого твердого вещества. Выход: 139,1 (75%), 78,5% по результатам ГХ. Полученное вещество используют на последующих стадиях без дополнительной очистки. Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,2-7,8 (м, 4H), 4,9 (0,5H), 4,8 (0,5H), 2,6-3,2 (м, 3H) 2,4-2,6 (м, 3H), 1,1-1,3 (м, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 146,8, 140,2, 136,4, 129,5, 129-127, 80,8, 74,4, 73,7, 49,0, 43,9, 35,7, 35,4, 35,2, 19,4, 15,3, 15,27, 14,7. EI-МС: m/z (%) 244 (100), 229 (48), 211 (26), 201 (21), 188 (10), 187 (12), 185 (15), 184 (14), 178 (16), 171 (13), 167 (12), 165 (16), 153 (11), 152 (13), 115 (17).

Синтез 2,5- Me_2 -3-Ph-6-гидроциклопента

[1,2-b] тиофена

К раствору, содержащему 28 г (114,3 ммоль) 2,5- Me_2 -3-Ph-4,5,6-тригидроциклопента[1,2-b]тиофен-4-ола в 100 мл толуола, добавляют 1 г порцию п-толуолсульфоновой кислоты (p-TSA) и смесь нагревают с обратным холодильником в течение 30 минут. Реакционную смесь гасят водой и органический слой отделяют. Органический слой промывают бикарбонатом, водой, сушат (MgSO_4) и растворители удаляют в вакууме. Получают темно-красное масло (два изомера). Выход: 26,6 (90%), 87% по результатам ГХ. Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 6,8-7,6 (м, 5H), 6,1-6,3 (с, 1H), 3,1, 2,9, (с, 2H), 2,3 (м, 3H), 1,9 (м, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 150,6, 146,9, 145,9, 145,6, 141,0, 137,0, 136,8, 135,8, 134,3, 131,3, 129,5, 129,1, 128,8, 127,1, 126,9, 123,5, 122,4, 41,0, 40,8, 17,2, 17,1, 15,1, 15,0. EI-МС: m/z (%) 227 (20), 226 (100), 225 (34), 211 (34), 210 (17), 209 (10), 193 (19), 178 (28).

Синтез (2,5- Me_2 -3-Ph-6-гидроциклопента

[2,3-b] тиофен-6-ил) $_2$ SiMe $_2$

К раствору, содержащему 22,6 г (100 ммоль) 2,5- Me_2 -3-Ph-6-гидроциклопента[1,2-b]тиофена в ТГФ (80 мл) добавляют 2,5 М раствор н-бутиллития в гексане (100 ммоль, 40 мл) при комнатной температуре. Содержимое колбы перемешивают в течение 5 часов. В отдельную колбу добавляют 6,45 г (50 ммоль) дихлордиметилсилана, растворенного в ТГФ (40 мл). Температуру понижают до -78°C и по каплям добавляют раствор в ТГФ, содержащий полученный выше анион. Закончив добавление, колбу с содержимым оставляют нагреваться до комнатной температуры и

перемешивают в течение 6 часов. Реакционную смесь выливают в воду, органическую фракцию собирают дихлорметаном, сушат над сульфатом магния и концентрируют в вакууме. Твердые вещества перекристаллизовывают из простого эфира, собирают на фильтре из среднезернистой стеклянной фритты и сушат в вакууме, получая при этом не совсем белый порошок. Выход: 11,33 г (45%), 99% по результатам ГХ. Спектр

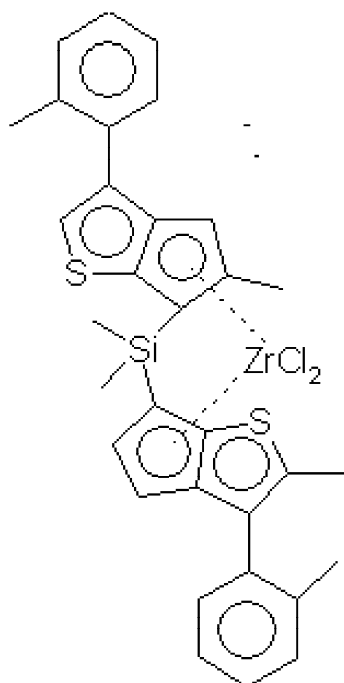
^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,2-7,6 (м, 10H), 6,2, 6,5, 6,55 (с, 2H), 3,85, 4,08 (с, 2H), 2,5 (с, 6H), 2,1-2,4 (м, 6H), -0,2, -0,55, -0,75 (с, 6H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 136,9, 135,7, 129,5-122,44, 123,4-121,7, 68,2, 40,8, 40,7, 18,1, 17,7, 15,0, -202, -2,5. EI-МС: m/z (%) 509,1 (9), 508 (22), 283 (100), 255 (10), 241 (6), 210 (6), 178 (18), 152 (3).

Синтез $\{(2,5\text{-Me}_2\text{-3-Ph-циклопенто [2,3-b] \text{тиофен-6-ил})_2\text{SiMe}_2\}\text{ZrCl}_2$

К раствору, содержащему 1,82 г (3,6 ммоль) $(2,5\text{-Me}_2\text{-3-Ph-6-гидроциклопента[2,3-b] \text{тиофен-6-ил})_2\text{SiMe}_2$, суспендированного в 100 мл диэтилового эфира, по каплям добавляют 2,5 М раствор н-бутиллития в гексане (2,9 мл, 7,2 ммоль) при комнатной температуре. Смесь перемешивают в течение 5 часов и медленно добавляют 0,83 г (3,6 ммоль) тетрахлорида циркония в виде сухого порошка. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 часов, после чего раствор фильтруют. Твердые вещества, собранные указанным образом, промывают простым эфиром и растворители удаляют в вакууме, получая при этом 770 мг смеси рацемат/мезомер (3:5). Твердые вещества, оставшиеся на фильтре, суспендируют в дихлорметане, фильтруют и растворители удаляют из раствора в вакууме. Получают 350 мг чистого рацемата. Выход: 1,12 г (47%). Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,25-7,6 (м, 10H, рацемат), 6,58 (с, 2H, рацемат), 2,55 (с, 3H, рацемат), 2,3 (с, 3H, рацемат), 1,05 (с, 6H, рацемат). Спектр ^{13}C -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 168,8, 147,6, 145,3, 135,5, 135,4, 129,95, 129,47, 128,2, 119,0, 85, 19,9, 16,0, 0,0. EI-МС: m/z (%) 669 ($\text{M}^+ + 1$ теоретического значения).

Пример 2

Синтез дихлорида диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2'-метилфенил)циклопентадиенил [1,2-b] тиофен] циркония - $\{(2,5\text{-Me}_2\text{-3-(2MePh)циклопенто [2,3-b] \text{тиофен-6-ил})_2\text{SiMe}_2\} \text{ZrCl}_2$ (C4)



Синтез 2-Ме-3-(2-МеPh)тиофена

Раствор о-толилмагнибромид в простом эфире (350 мл, 2,0 М, 0,7 моль) медленно добавляют к смеси предварительно полученного 3-бром-2-метилтиофена (123 г, 0,7 моль) и 1,2 г $\text{Ni}(\text{DPPP})\text{Cl}_2$ в 50 мл простого эфира. Реакционную смесь перемешивают в течение

ночи и медленно добавляют воду (200 мл) при комнатной температуре. Органический слой отделяют, промывают насыщенным раствором соли (рассолом) (100 мл) и сушат (MgSO_4). Растворители удаляют в вакууме. Выход: 136 г. Полученное вещество используют без дальнейшей очистки. Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,2-7,4 (м, 4H), 7,18 (т, 1H), 6,98 (т, 1H), 2,35 (д, 3H), 2,27 (д, 3H). EI-МС: m/z (%) 188 ($[\text{M}^+]$, 100), 173 (62), 155 (34), 141 (9), 128 (33), 115 (15).

Синтез 2,5- Me_2 -3-(2- MePh)-5,6-дигидроциклопента[1,2-*b*]тиофен-4-она

Раствор 2- Me -3-(2- MePh)тиофена (80 г, 0,43 моль) и метакриловой кислоты (44 г, 0,51 моль) в 100 мл дихлорэтана по каплям добавляют к 1000 г супер-PPA при 80 °C и перемешивают в течение 5 часов. Темно-красную смесь выливают на измельченный лед (1000 г) и перемешивают до полного разложения PPA. Продукт экстрагируют 30% (об./об.) дихлорметана в гексане (2 x 400 мл). Объединенные органические фракции промывают насыщенным водным раствором NaHCO_3 и сушат (MgSO_4). Растворители удаляют на роторном испарителе, получая при этом 74 г продукта, используемого без дальнейшей очистки. Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 7,1-7,3 (м, 3H), 7,0 (д, 1H), 2,7-3,0 (м, 2H), 2,25 (с, 3H), 2,18 (м, 1H), 2,05 (с, 3H), 1,2 (д, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CDCl_3): δ 199,6, 167,3, 152,2, 136,6, 135,9, 133,4, 130,2, 129,7, 128,1, 125,8, 46,1, 46,0, 32,8, 19,5, 16,9, 15,4. EI-МС: m/z (%) 256 ($[\text{M}^+]$, 85), 241 (100), 227 (6), 213 (35), 199 (22), 184 (7), 165 (15), 152 (9), 128 (11).

Синтез 2,6- Me_2 -3-(2- MePh)-6-гидроциклопекта [1,2-*b*]тиофена

Раствор 2,5- Me_2 -3-(2- MePh)-5,6-дигидроциклопента[1,2-*b*]тиофен-4-она (74 г, 0,286 моль) в 200 мл ТГФ обрабатывают 145 мл LiAlH_4 в ТГФ (1,0 М, 0,145 моль) при 0°C. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 часов, осторожно добавляют воду (50 мл) и полученную суспензию фильтруют. ТГФ выпаривают из фильтрата и твердую фильтровальную лепешку промывают дихлорметаном (3 x 150 мл). Дихлорметановые промывные воды и фильтратный осадок объединяют, промывают водой (50 мл) сушат (MgSO_4) и упаривают до коричневой жидкости (67,2 г). Сырой продукт вновь растворяют в 250 мл толуола и перемешивают с 2,0 г *p*-TSA при 70°C в течение 1,5 часов. Раствор в толуоле охлаждают, промывают водой (50 мл), раствором NaHCO_3 (50 мл), насыщенным раствором соли (50 мл) и сушат (MgSO_4). Растворители удаляют на роторном испарителе, получая при этом коричневое масло. В результате перегонки (120°C, ~0,05 тор) получают светло-желтую жидкость. Выход: 47 г (68%). Два изомера. Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 7,1-7,3 (м, 4H), 6,7 (м 1H), 6,4 (м, 1H), 3,6 (с, 2H), 3,2 (сс, 2H), 2,6 (с, 3H), 2,55 (с, 3H), 2,47 (с, 3H), 2,46 (с, 3H), 2,42 (с, 3H), 2,40 (с, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CDCl_3): δ 146,2, 145,2, 137,0, 136,4, 134,2, 133,7, 130,2, 130,0, 129,5, 127,5, 127,4, 125,7, 123,4, 122,4, 40,1, 19,9, 17,1, 14,4. EI-МС: m/z (%) 240 ($[\text{M}^+]$, 100), 225 (65), 210 (10), 192 (20), 178 (8), 165 (15), 149 (5), 128 (5). Аналитические данные для литиевой соли 2,5- Me_2 -3-(2- MePh)-6-гидроциклопента[1,2-*b*]тиофена, полученной при взаимодействии с *n*-бутиллитием. Спектр ^1H -ЯМР (ТГФ- d_8): δ 7,2 (м, 2H), 7,1 (м, 2H), 5,5 (д, 1H), 5,22 (д, 1H), 2,19 (с, 3H), 2,18 (с, 3H), 2,15 (с, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (ТГФ- d_8): δ 140,3, 137,9, 131,2, 130,5, 126,8, 125,7, 124,1, 120,1, 117,2, 92,4, 91,9, 20,6, 16,4, 15,2.

Синтез (2, 5- Me_2 -3-(2 MePh)-6-гидроциклопента [2,3-*b*]тиофен-6-ил) $_2\text{SiMe}_2$

Раствор 2,5- Me_2 -3-(2- MePh)-6-гидроциклопента[1,2-*b*]тиофена (36,9 г, 0,154 моль) в 150 мл ТГФ охлаждают до -78°C и обрабатывают 62 мл *n*-бутиллития в гексанах (2,5 М, 0,155 моль). Раствор перемешивают в течение 16 часов при комнатной температуре и добавляют по каплям к раствору дихлордиметилсилана (9,94 г, 0,077 моль) в 70 мл ТГФ, перемешивая при -78°C. Реакционную смесь медленно нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 2 дней. Медленно добавляют насыщенный водный раствор NH_4Cl (10 мл) и большую часть ТГФ удаляют на роторном испарителе. Остаток распределяют между простым эфиром (500 мл) и водой (150 мл). Водный слой отделяют, повторно экстрагируют свежим простым эфиром (100 мл) и объединенные эфирные

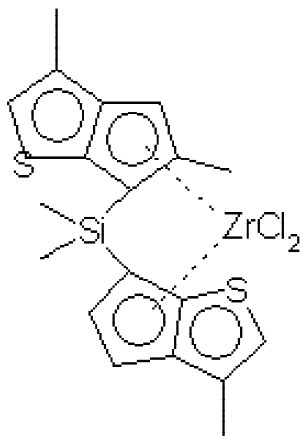
фракции сушат (MgSO_4). Растворитель выпаривают, получая при этом 41 г продукта в виде не совсем белого твердого вещества (чистота 91% по результатам ГХ). 18,7 г сырого продукта хроматографируют на силикагеле (5% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$), получая при этом 13,3 г целевого соединения в виде смеси изомеров. EI-МС: m/z (%) 536 ($[\text{M}^+]$, 22), 297 (100), 281 (6), 223 (5), 192 (12), 165 (6). Спектр протонного ЯМР показывает наличие комплексной смеси изомеров. Аналитические данные для литиевой соли (2,5- Me_2 -3-(2MePh)-6-гидроциклопента[2,3-b]тиофен-6-ил) $_2\text{SiMe}_2$, полученной при взаимодействии с н-бутиллитием. Спектр ^1H -ЯМР (TGF-d_8): δ 7,08-7,18 (м, 8H), 5,43 (с, 2H), 2,28 (д, 3H), 2,21 (д, 3H), 1,19 (с, 3H), 0,89 (д, 3H), 0,63 (с, 3H).

Синтез {(2,5- Me_2 -3-(2MePh) циклопенто [2,3-b]тиофен-6-ил) $_2\text{Si-Me}_2$ } ZrCl_2

Раствор (2,5- Me_2 -3-(2-MePh)-6-гидроциклопента[2,3-b]тиофен-6-ил) $_2\text{SiMe}_2$ (27,6 г, 51,5 ммоль) в 200 мл простого эфира охлаждают до -78°C и обрабатывают 42 мл н-бутиллития в гексанах (2,5 М, 105 ммоль). Смесь перемешивают в течение ночи при комнатной температуре, растворители удаляют в вакууме и добавляют пентан (150 мл). Желтую суспензию охлаждают до -78°C и обрабатывают ZrCl_4 (11,7 г, 50,2 ммоль). Реакционную смесь нагревают до комнатной температуры, перемешивают в течение 18 часов и фильтруют через мелкозернистую фритту. Желтое твердое вещество промывают пентаном (60 мл) и сушат в вакууме, получая при этом 33,8 г сырого продукта. Сырой продукт перемешивают в 400 мл дихлорметана при комнатной температуре и фильтруют через целит. Фильтрат упаривают при пониженном давлении и получают продукт в виде смеси рацемат/мезомер (50:50) (27,9 г, 78,5%). Изомеры разделяют, для чего порцию смеси рацемат/мезомер растворяют в дихлорметане, добавляют равный объем гексана и частично выпаривают дихлорметан при пониженном давлении. Мезомер осаждают из раствора и удаляют фильтрованием. После второго фильтрования растворители удаляют из фильтрата, получая рацемат с чистотой около 95%. Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,65 (м, 2H, мезомер), 7,60 (м, 2H, рацемат), 7,27 (м, 6H, мезомер), 7,26 (м, 6H, рацемат), 6,33 (с, 2H, рацемат), 6,18 (с, 2H, мезомер), 2,34 (с, 6H, рацемат), 2,32 (с, 6H, мезомер), 2,30 (с, 6H, рацемат), 2,25 (с, 6H, мезомер), 2,09 (с, 6H, рацемат), 2,03 (с, 6H, мезомер), 1,17 (с, 3H, мезомер), 1,13 (с, 3H, мезомер), 1,08 (с, 6H, рацемат). Спектр ^{13}C -ЯМР (CD_2Cl_2): δ (рацемат) 148,1, 145,6, 137,3, 134,6, 134,4, 130,8, 130,4, 129,6, 128,2, 126,3, 125,2, 118,5, 19,5, 19,47, 15,2, -0,57. EI-МС: m/z (%) 697 [M^++1 теоретического значения].

Пример 3

Синтез дихлорида диметилсиландиилбис-6-[3,5-диметил-циклопентадиенил [1,2-b]тиофен]циркония- $\text{SiMe}_2(\text{Me}_2\text{Cp-тиофен})\text{ZrCl}_2$ (C6)



Синтез 3,5-диметил-6-гидроциклопента[1,2-b]тиофен-4-она

В колбу, содержащую 950 г 84% полифосфорной кислоты (Aldrich), добавляют 180 г P_2O_5 . Суспензию нагревают до 140°C в течение 4 часов (до растворения P_2O_5) и охлаждают до 70°C .

По каплям добавляют раствор, содержащий 100 г (1,01 моль) 3-метилтиофена, 86 г (1

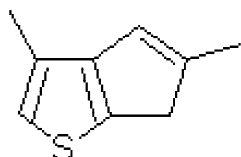
моль) метакриловой кислоты и 60 мл дихлорметана. Смесь нагревают с обратным холодильником в течение 2 часов и раствор выливают на лед. Органический слой собирают смесью 30% дихлорметан/гексан, который промывают водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой, сушат над сульфатом магния, фильтруют и растворители удаляют в вакууме, получая при этом 143 г темно-коричневого масла. Масло перегоняют при 78°C (500 микрон) и получают 10,2 г бледно-желтого масла (выход 6,1%). Указанное в заголовке соединение анализируют спектроскопией ^1H -ЯМР.

Синтез 3,5-диметил-4-сульфоногидразид-6-гидроциклопента [1,2-b]тиофена

В колбу, содержащую 9,5 г (57 ммоль)

3,5-диметил-6-дигидроциклопента[1,2-b]тиофен-4-она, растворенного в 100 мл этанола, добавляют 10,6 г (57 ммоль) пара-толуол-сульфоногидразида и каталитическое количество (0,6 г) моногидрата пара-толуолсульфоновой кислоты. Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником в течение 2 часов и охлаждают до комнатной температуры. Охлажденный раствор фильтруют и белый осадок собирают фильтрованием. Твердые вещества сушат в вакууме и получают таким образом 12,8 г (выход: 67,4%) вещества. Указанное в заголовке соединение анализируют спектроскопией ^1H -ЯМР.

Синтез 3,5-диметил-6-гидроциклопента[1,2-b]тиофена



В колбу, содержащую 11,1 г (33,3 ммоль)

2-сульфоногидразид-3,5-диметил-4-гидроциклопента[1,2-b]тиофена, растворенного в 50 мл ТГФ, добавляют раствор, содержащий 2,5 М н-бутиллития (96 ммоль, 38,4 мл) в гексане. Реакционную смесь перемешивают в течение 18 часов и гасят раствором, содержащим 18 г (1 моль) воды, растворенной в 48 мл ТГФ, который добавляют при 0°C. Добавляют еще 100 мл воды и ТГФ удаляют в вакууме. Органическую фракцию собирают раствором 20% дихлорметана в гексане, промывают водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и снова водой, сушат над сульфатом магния и фильтруют. Растворители удаляют на ротаторном испарителе, получая при этом 2,9 г темно-оранжевого масла, которое используют на последующих стадиях без дальнейшей очистки. Указанное в заголовке соединение анализируют спектроскопией ^1H -ЯМР.

Синтез бис(3,5-диметилтиопентален)диметилсилана

К 2,9 г (20 ммоль) 3,4-диметил-6-гидроциклопента[1,2-b]тиофена, растворенного в 20 мл диэтилового эфира, добавляют 2,5 М раствор, содержащий н-бутиллитий (20 ммоль, 8 мл) в гексане. Смесь перемешивают в течение 2 часов и растворители удаляют в вакууме. Высушенные твердые вещества промывают пентаном и растворяют в 10 мл ТГФ. В отдельную колбу по каплям добавляют раствор, содержащий 1,2 г (10 ммоль) дихлордиметилсилана и раствор в ТГФ, содержащий анион. Смесь перемешивают в течение 18 часов и растворители удаляют в вакууме. Твердые вещества промывают пентаном и пентан удаляют в вакууме, получая при этом 3,0 г желтовато-коричневого свободнотекущего порошка. Указанное в заголовке соединение анализируют спектроскопией ^1H -ЯМР.

Синтез дихлорида диметилсиландиилбис (3,5-диметилтиопентален)циркония

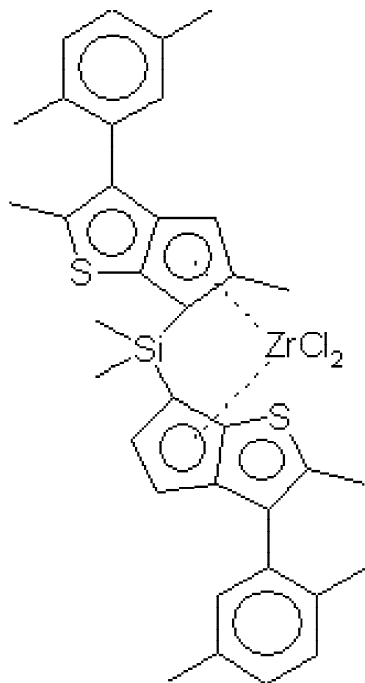
В 250 мл колбу вводят 3,0 г (8,41 ммоль)

бис(3,5-диметилциклопента[1,2-b]тиофен)диметилсилана, растворенного в 60 мл диэтилового эфира. При комнатной температуре по каплям добавляют раствор, содержащий 2,5 М бутиллития в гексане (16,8 ммоль, 7 мл). Раствор перемешивают в течение 1,5 часов и растворители удаляют в вакууме. Твердые вещества промывают пентаном и получают дианион в виде светло-коричневого порошка. Указанное в заголовке соединение анализируют спектроскопией ^1H -ЯМР.

Дианион (полученный выше) суспендируют в пентане (70 мл) и медленно добавляют тетрагидрохлорид циркония (1,96 г, 8,41 ммоль) в виде сухого порошка. Затем добавляют несколько капель ТГФ и суспензию перемешивают в течение 18 часов. Растворители удаляют в вакууме и получают 4,5 г ярко-желтого твердого вещества. 3,5 г порцию указанного вещества очищают, фильтруя из дихлорметана, и растворители снова удаляют в вакууме, получая 1,3 г смеси рацемат/мезомер (50:50); рассчитанный выход 1,68 г (38,8%). Кристаллы рацемера получают, медленно упаривая раствор смеси рацемат/мезомер в дихлорметане. Указанное в заголовке соединение анализируют спектроскопией ^1H -ЯМР.

Пример 4

Синтез дихлорида диметилсиландиилбис-6-[2,5-диметил-3-(2',5'-диметилфенил)циклопентадиенил[1,2-b]тиофен]циркония (C5)



Синтез 2-Ме-3- (2,5-Ме₂Ph) тиофена

Раствор 2,5-диметилфенилмагнийбромида в простом эфире (400 мл 0,6 М, 0,24 моль) медленно добавляют к смеси 3-бром-2-метилтиофена (42,5 г, 0,24 моль) и 1,2 г $\text{Ni}(\text{DPPP})\text{Cl}_2$ в 100 мл простого эфира. Смесь перемешивают в течение ночи, осторожно добавляют воду (200 мл), органический слой отделяют, промывают насыщенным раствором соли (100 мл) и сушат (MgSO_4). Растворитель выпаривают и из исходного вещества получают 47 г продукта, используемого без дальнейшей очистки. EI-МС: m/z (%) 202 [M^+ 100], 187 (78), 171 (29), 154 (15), 128 (16), 115 (13).

Синтез 2,5-Ме₂-3- (2,5-Ме₂Ph) -5,6-дигидроциклопента [1,2-b] тиофен-4-она

Раствор 2-Ме-3-(2,5-Ме₂Ph)тиофена (47 г, 0,23 моль) и метакриловой кислоты (24 г, 0,28 моль) в 125 мл дихлорэтана по каплям добавляют к 1000 г супер-PPA при 90 °C и перемешивают в течение 24 часов. Темно-красную смесь выливают на измельченный лед (1000 г) и перемешивают до полного разложения PPA. Продукт экстрагируют 25% (в объемном отношении) дихлорметана в гексане (2 x 400 мл). Объединенные органические фракции промывают насыщенным водным раствором NaHCO_3 и сушат (MgSO_4). Растворители удаляют на ротационном испарителе, получая при этом 59 г коричневого масла. Продукт очищают хроматографией на силикагеле, используя 50% (об./об.) дихлорметана в гексане. Выход: 26,1 г (42%). Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 7,0 (д, 1H), 7,15 (д, 1H), 6,92 (с, 1H), 2,95 (м, 2H), 2,5 (м, 1H), 2,38 (с, 1H), 2,35 (с, 3H), 2,1 (с, 3H), 1,32 (с, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CDCl_3): δ 152,1, 136,2, 135,9, 135,3, 133,5, 133,3, 130,22, 130,20, 130,11, 128,9, 122,5, 46,1, 32,9, 20,8, 19,1, 16,9, 15,4. EI-МС: m/z (%) 270 (M^+ , 86), 255 (100), 241

(6), 227 (37), 213 (25), 198 (11), 179 (10), 141 (7), 128 (15).

Синтез 2,5- Me_2 -3-(2,5- Me_2Ph)-6-гидроциклопента
[1,2-b]тиофена

Раствор 2,5- Me_2 -3-(2,5- Me_2Ph)-5,6-дигидроциклопента[1,2-b]тиофен-4-она (26,1 г, 97
5 ммоль) в 75 мл ТГФ обрабатывают 48 мл LiAlH_4 в простом эфире (1,0 М раствор, 48 ммоль)
при 0°C. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 5 часов, осторожно
добавляют воду (10 мл) и полученную суспензию фильтруют через прессованный целит.
ТГФ выпаривают из фильтрата и фильтровальную лепешку промывают дихлорметаном (3 x
10 50 мл). Фракции в дихлорметане объединяют с фильтратным остатком и промывают водой
(50 мл). Реакционную смесь сушат (MgSO_4) и растворитель удаляют на ротормном
испарителе. Продукт растворяют в толуоле (60 мл) и перемешивают с 0,4 г p-TSA при 60°C
в течение 3 часов. Раствор в толуоле охлаждают, промывают водой (50 мл), раствором
 NaHCO_3 (50 мл), насыщенным раствором соли (50 мл) и сушат (MgSO_4). Толуол удаляют на
15 ротормном испарителе и продукт очищают перегонкой (110°C, ~0,05 тор). Выход: 11,5 г
(47%). Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 7,19 (д, 1H), 7,1 (д, 1H), 7,0 (с, 1H), 6,41 (с, 1H), 2,93 и
2,90 (сс, 2H, 2 изомера), 2,35 (с, 3H), 2,25 (с, 3H), 2,12 (с, 6H). Спектр ^{13}C -ЯМР
(CDCl_3): δ 146,0, 144,9, 140,1, 136,0, 134,8, 134,1, 133,6, 133,3, 130,4, 129,8, 128,0, 122,1,
39,9, 20,9, 19,1, 16,9, 14,2. EI-МС: m/z (%) 254 (M^+ , 100), 239 (75), 224 (16), 206 (20), 191
20 (11), 178 (10), 165 (10), 149 (6), 128 (9).

Синтез (2,5- Me_2 -3-(2,5- Me_3Ph)-6-гидроциклопента [2,3-b]тиофен-6-ил) $_2\text{SiMe}_2$

Раствор 2,5- Me_2 -3-(2,5- Me_2Ph)-6-гидроциклопента[1,2-b]тиофена (10,6 г, 41,7 ммоль) в 60
мл ТГФ охлаждают до -78°C и обрабатывают 17 мл н-бутиллития в гексанах (2,5М раствор,
42,5 ммоль). Реакционную смесь перемешивают в течение 16 часов при комнатной
25 температуре и добавляют по каплям к раствору дихлордиметилсилана (2,69 г, 20,9 ммоль)
в 30 мл ТГФ при -78°C. Холодную баню удаляют, смесь продолжают перемешивать в
течение 18 часов при комнатной температуре и гасят насыщенным водным раствором
 NH_4Cl (10 мл). Реакционный продукт разбавляют простым эфиром (250 мл) и промывают
водой (100 мл). Смесь сушат (MgSO_4) и растворители удаляют на ротормном испарителе.
30 Продукт очищают хроматографией на силикагеле, используя 5% (об./об.) дихлорметана в
гексане. Выход: 7,0 г (59%). Основной изомер - Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 6,9-7,2 (м, 6H),
6,2 (с, 2H), 3,85 (с, 2H), 2,35 (с, 6H), 2,25 (с, 6H), 2,20 (с, 6H), 2,10 (с, 6H), -0,12 (м,
6H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CDCl_3): δ 149,7, 146,2, 145,9, 135,8, 135,6, 134,9, 134,8, 130,8,
35 129,9, 127,8, 123,0, 122,1, 46,2, 20,9, 19,4, 18,0, 14,3, -7,5, -8,9. EI-МС: m/z (%) 564 (M^+ , 25),
311 (100), 282 (6), 253 (4), 237 (5), 206 (12), 189 (5), 165 (3), 128 (3).

Синтез { Me_2Si (2,5- Me_2 -3-(2,5- Me_2Ph)циклопенто[2,3-b]тиофен-6-ил) $_2\text{ZrCl}_2$

Раствор (2,5- Me_2 -3-(2,5- Me_2Ph)-6-гидроциклопента[2,3-b]тиофен-6-ил) $_2\text{SiMe}_2$ (2,33 г,
4,1 ммоль) в 50 мл простого эфира обрабатывают 3,4 мл н-бутиллития в гексанах (2,5 М
40 раствор, 8,5 ммоль). Смесь перемешивают в течение ночи при комнатной температуре,
растворители удаляют в вакууме и добавляют ZrCl_4 (0,96 г, 4,1 ммоль). Добавляют пентан
(60 мл) и смесь перемешивают в течение 24 часов. Твердые вещества собирают на
мелкозернистой фритте, промывают пентаном и сушат в вакууме.

Сырой продукт перемешивают в 100 мл дихлорметана и фильтруют через целит.
45 Растворитель удаляют при пониженном давлении и получают продукт в виде желтого
твердого вещества (2,5 г, смесь рацемат/мезомер, 50:50). Порцию продукта вновь
растворяют в дихлорметане и обрабатывают гептаном, получая при этом светло-желтый
осадок, который удаляют фильтрованием. Фильтрат концентрируют при пониженном
давлении, пока раствор не становится мутным. После выстаивания смеси рацемат
50 кристаллизуется из раствора и его собирают на мелкозернистой фритте. Спектр ^1H -ЯМР
(CD_2Cl_2): δ 7,43 (с, 2H, мезомер), 7,40 (с, 2H, рацемат), 7,16 (д, 2H, рацемат), 7,15 (д, 2H,
мезомер), 7,10 (д, 2H, рацемат), 7,09 (д, 2H, мезомер), 6,32 (с, 2H, рацемат), 6,19 (с, 2H,
мезомер), 2,34 (е, 12H, мезомер), 2,33 (сс, 12H, рацемат), 2,29 (с, 6H, рацемат), 2,25 (с, 6H,

мезомер), 2,02 (с, 6Н, рацемат), 1,19 (с, 3Н, мезомер), 1,15 (с, 3Н, мезомер), 1,10 (с, 6Н, рацемат), Спектр ^{13}C -ЯМР (CD_2Cl_2): δ (рацемат) 148,0, 145,5, 135,7, 134,5, 134,2, 134,1, 131,3, 130,3, 129,9, 128,9, 125,2, 118,5, 21,1, 19,5, 19,3, 15,2, -0,58. EI-МС: m/z (%) 725 ($\text{M}^+ + 1$ теоретического значения).

Пример 5

Синтез 5-Ме-5,6-дигидроциклопента[1,2-*b*]селенофен-4-она

Раствор селенофена (9,9 г / 75,6 ммоль) и метакриловой кислоты (7,8 г, 90 ммоль) в 50 мл дихлорэтана по каплям добавляют к 250 г суперполифосфорной кислоты (супер-PPA) при 80°C и перемешивают в течение 1,5 часов. Смесь выливают на измельченный лед и перемешивают до полного разложения PPA. Продукт экстрагируют 30% (об./об.) дихлорметана в гексане. Объединенные органические фракции промывают насыщенным водным раствором NaHCO_3 и сушат (MgSO_4). Растворители удаляют на роторном испарителе, получая при этом 5,25 г сырого продукта, содержащего 35% продукта по результатам анализа ГХ. Сырой продукт хроматографируют на силикагеле (используя дихлорметан в качестве растворителя) и получают 3,02 г целевого продукта. Выход: 35%. Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 8,6 (д, 1Н), 7,25 (д, 1Н), 3,25 (дд, 1Н), 2,9 (м, 1Н), 2,58 (дд, 1Н), 1,3 (д, 3Н). Спектр ^{13}C 201,8, 169,5, 145,5, 144,7, 143,3, 126,3, 45,9, 34,4, 16,8. EI-МС: m/z (%) 200 (88), 185 (100), 171 (13), 157 (22), 145 (7), 130 (9), 120 (11), 91 (55).

Синтез 5-Ме-5,6-дигидроциклопента[1,2-*b*]селенофен-4-ола

В 250 мл колбу вводят 20 г (100 ммоль) 5-Ме-5,6-дигидроциклопента[1,2-*b*]селенофен-4-она, растворенного в 60 мл диэтилового эфира. По каплям добавляют раствор, содержащий алюмогидрид лития (1,0М раствор в диэтиловом эфире, 100 ммоль, 100 мл), при -78°C. Закончив добавление, смесь оставляют нагреваться до комнатной температуры и перемешивают в течение 3 часов. Затем медленно добавляют воду (50 мл), органическую часть фильтруют через целит, собирают диэтиловым эфиром, промывают водой и сушат (сульфат магния). Растворители удаляют в вакууме, получая при этом 12,86 г темно-красного масла (два изомера, 98,6% по результатам ГХ). EI-МС: m/z (%), основной изомер) 205 (2), 204 (19), 203 (14), 202 (100), 201 (21), 200 (51), 199 (26), 198 (22), 187 (51), 186 (8), 185 (40), 184 (29), 183 (41), 182 (17), 181 (19), 180 (10), 175 (5), 174 (9), 173 (24), 172 (6), 171 (16), 170 (9), 169 (15).

Синтез 5-Ме-3-гидроциклопента[1,2-*b*]селенофена

В 500 мл колбу вводят 13 г (65 ммоль) 5-Ме-5,6-дигидроциклопента[1,2-*b*]селенофен-4-ола, растворенного в 70 мл толуола, и 0,2 г моногидрата пара-толуолсульфоновой кислоты. Содержимое колбы перемешивают при комнатной температуре в течение 18 часов, реакционную смесь промывают водой, органическую часть собирают диэтиловым эфиром, сушат над сульфатом магния, фильтруют и растворители удаляют в вакууме. Получают 12,3 г темно-красного масла. 11 г продукта хроматографируют гексаном через силикагель и собирают 0,6 г светло-желтого масла из выбранных фракций: 90% по результатам ГХ. EI-МС: m/z (%), основной изомер) 186 (2), 185,9 (18), 184,8 (25), 183,9 (100), 182,9 (92), 181,9 (92), 181,9 (60), 180,9 (63), 179,9 (45), 178,9 (23), 168,8 (27), 166,9 (13).

Синтез Me_2Si (2-метилгидроциклопента [1,2-*b*] селенопенталена) $_2$ (мостиковый лиганд)

В 200 мл колбу, содержащую 0,6 г (3,2 ммоль) 5-метил-4-гидроциклопента[1,2-*b*]селенопенталена, растворенного в 40 мл диэтилового эфира, по каплям добавляют раствор *n*-бутиллития (2,5М раствор в гексане, 3,2 ммоль, 1,3 мл) при комнатной температуре. Содержимое колбы перемешивают в течение 1 часа. Добавляют небольшое количество ТГФ, чтобы растворить твердые вещества и облегчить взаимодействие. В отдельную 250 мл колбу с 125 мл капельной воронкой добавляют 0,21 г (1,6 ммоль) дихлордиметилсилана, растворенного в 40 мл ТГФ. Раствор охлаждают до -78 и по каплям добавляют раствор, содержащий полученный выше дианион. Содержимое колбы оставляют нагреваться до комнатной температуры и перемешивают в течение 18 часов. Реакционную смесь гасят 40 мл насыщенного раствора хлорида аммония

(добавляемого по каплям). Органическую часть, выделенную из реакционной смеси, собирают диэтиловым эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния, фильтруют и растворители удаляют в вакууме. Собирают 0,56 г темно-оранжевого масла, которое хроматографируют на силикагеле, используя гексан в качестве элюента. Получают 0,3 г продукта (50% по результатам ГХ). EI-МС: m/z (%) 426,9 (1), 425,8 (4), 424,8 (2), 423,8 (10), 422,8 (3), 421,8 (9), 242,9 (13), 241,9 (12), 240,9 (59), 239,9 (12), 238,9 (31), 237,9 (15), 236,9 (13), 160 (20), 159 (100), 157 (2).

Синтез дихлорида $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-метилгидроциклопента [1,2-b] селенопентален})_2$ циркония

В 100 мл колбу вводят 0,3 г (0,71 ммоль)

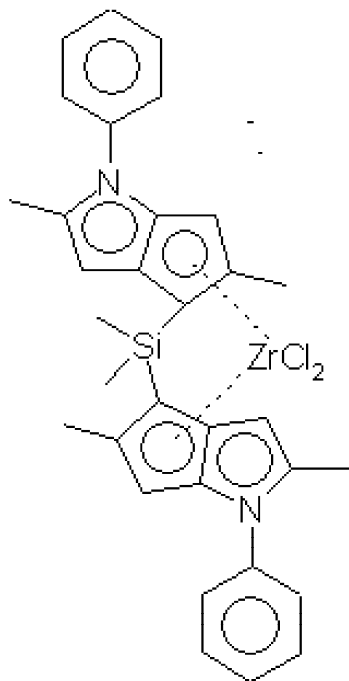
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-метилгидроциклопента[1,2-b]селенопенталена})_2$, растворенного в диэтиловом эфире. По каплям добавляют раствор, содержащий н-бутиллитий (1,2 мл, 2,5М раствор в гексане, 3 ммоль). Реакционную смесь перемешивают в течение 20 минут и растворители удаляют в вакууме. Твердые вещества промывают пентаном и вновь суспендируют в свежем пентане. К перемешиваемой суспензии медленно добавляют 0,2 г (0,8 ммоль) тетраглорида циркония в виде сухого порошка. Реакционную смесь перемешивают в течение ночи и фильтруют, твердые вещества собирают и промывают пентаном. Твердые вещества растворяют в диэтиловом эфире, фильтруют и растворители удаляют в вакууме. Собирают 0,48 г продукта, который используют в последующих исследованиях полимеризации. Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,0-7,4 (м, 6H), 2,38 (с, 6H), 0,5 (с, 6H).

Пример 6 (сравнительный)

Дихлорид

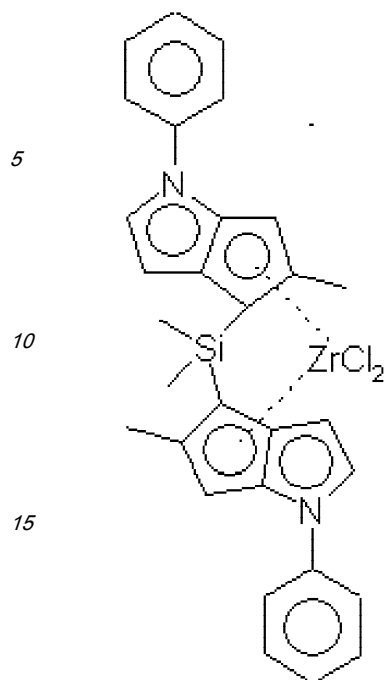
диметилсиландиилбис-4-(2,5-диметил-1-фенилциклопентадиенил[2,1-b]пиррол) циркония - $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{2,5-Me}_2\text{-1-Ph-циклопенто[3,2-b]пиррол-4-ил})_2\}\text{ZrCl}_2$ N1

Данное соединение получают способом по примеру 13, описанным в заявке на патент WO 98/22486.



Пример 7 (сравнительный)

Синтез дихлорида диметилсиландиилбис-4-(3-метил-1-фенилциклопентадиенил [2,1-b]пиррол) циркония - $\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{5-Me-1-Ph-циклопенто[3,2-b]пиррол-4-ил})_2\}\text{ZrCl}_2$ N2



1-Фенилпиррол-2-карбальдегид

POCl₃ (107,3 г, 0,70 моль) по каплям добавляют к 76 мл ДМФ (71,7 г, 0,98 моль) и перемешивают в течение 10 минут. Температуру понижают до 0°C и медленно добавляют раствор 1-фенилпиррола (100 г, 0,70 моль) в 100 мл дихлорметана. Вязкий раствор медленно нагревают до 50°C и продолжают перемешивать в течение 1 часа. Колбу охлаждают до комнатной температуры, открывают для доступа воздуха и вводят 750 г измельченного льда. Осторожно добавляют 20 мас.% раствор NaOH (885 мл), смесь сразу же нагревают до 85-90°C и перемешивают в течение 10 минут. Растворитель отгоняют в ходе указанного процесса. Колбу помещают на баню со льдом, охлаждают до комнатной температуры и реакционную смесь экстрагируют дихлорметаном (2 x 200 мл). Объединенные органические фракции промывают водой и сушат (MgSO₄). Растворитель выпаривают и получают 114 г продукта в виде оранжевого масла, содержащего примерно 10% изомера 1-фенилпиррол-3-карбальдегида. Полученный продукт используют без дальнейшей очистки. Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃): δ 9,5 (с, 1H), 7,4 (м, 3H), 7,3 (м, 2H), 7,1 (дд, 1H), 7,0 (т, 1H), 6,35 (дд, 1H), Спектр ¹³C-ЯМР (CDCl₃): δ 178,1, 138,1, 131,9, 130,4, 128,4, 127,5, 125,4, 121,3, 110,3. EI-МС: m/z (%) 171 (M⁺ 100), 154 (7), 142 (8), 115 (50), 93 (42), 77 (16).

Этил [2Z]-2-Ме-3-[1-фенилпиррол-2-ил]проп-2-еноат

Раствор триэтил 2-фосфонопропионата (153 мл, 0,714 моль) в 75 мл ТГФ медленно добавляют к смеси гидрида натрия (24,3 г, 1,0 моль) в 60 мл ТГФ при 0 °C. Суспензию нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 1 часа. Температуру понижают до -10°C и по каплям добавляют раствор 1-фенилпиррол-2-карбальдегида (113 г, 0,665 моль) в 200 мл ТГФ. Реакционную смесь нагревают до комнатной температуры в течение 30 минут, получая при этом густой осадок. Осторожно добавляют насыщенный водный раствор N₄HCl (100 мл) и получают двухфазный раствор. ТГФ отгоняют и сырой продукт экстрагируют простым эфиром (2 x 200 мл). Эфирный экстракт промывают насыщенным раствором соли и сушат (MgSO₄). Растворитель выпаривают и сырой продукт промывают гексаном, получая при этом продукт в виде белого кристаллического твердого вещества. Выход: 89% (151 г). Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃): δ 7,4 (м, 4H), 7,3 (м, 2H), 7,0 (дд, 1H), 6,7 (дд, 1H), 6,4 (т, 1H), 4,1 (кв, 2H), 2,2 (с, 3H), 1,2 (т, 3H), Спектр ¹³C-ЯМР (CDCl₃): δ 168,6, 139,0, 129,4, 129,0, 127,3, 126,1, 126,0, 124,8, 122,8, 114,1, 109,9, 60,2, 14,1. EI-МС: m/z. (%) 255 (M⁺, 50), 226 (5), 210 (23), 182 (100), 167 (47), 154 (12), 115 (7),

77 (18), т.п. 73°C.

Этил 2-Ме-3-[1-фенилпиррол-2-ил]пропаноат

Смесь этил[2Z]-2-Ме-3-[1-фенилпиррол-2-ил]проп-2-еноата (55 г, 0,22 моль) и 10% Pd/C (2,3 г) в 300 мл дихлорметана перемешивают под давлением водорода 5,6 атм (80 фунт/кв.дюйм) в течение 4 часов. Катализатор отфильтровывают и промывают дихлорметаном, растворитель удаляют на ротормном испарителе, получая при этом требуемый продукт. Выход: 54 г (97%). Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 7,4 (м, 3H), 7,2 (м, 2H), 6,7 (м, 1H), 6,1 (м, 1H), 6,0 (м, 2H), 4,0 (кв, 2H), 2,9 (м, 1H), 2,5 (м, 2H), 1,2 (т, 3H), 1,0 (д, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CDCl_3): δ 175,6, 128,9, 127,0, 126,0, 121,8, 107,8, 60,0, 39,3, 30,3, 16,7, 13,9. EI-МС: m/z (%) 257 (M^+ 9), 216 (7), 184 (6), 146 (100), 77 (16).

2-Ме-3-[1-фенилпиррол-2-ил]пропановая кислота

Этил 2-Ме-3-[1-фенилпиррол-2-ил]пропаноат (42,1 г, 0,164 моль) обрабатывают 78 мл реагента Клайзена и нагревают до 90-95°C. Раствор перемешивают в течение 1 часа, выливают на измельченный лед и подкисляют до pH 1-2 6 н.раствором HCl. Осажденную свободную кислоту экстрагируют простым эфиром (2x200 мл), промывают насыщенным раствором соли и сушат (MgSO_4). Простой эфир удаляют из продукта, выпаривая на ротормном испарителе. Выход: 27,9 г (75%). Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 7,2-7,6 (м, 5H), 6,7 (д, 1H), 6,2 (т, 1H), 6,1 (д, 1H), 3,0 (м, 1H), 2,6 (м, 2H), 1,1 (д, 3H).

5-Ме-1-Ph-5,6-дигидроциклопента [1,2-b] пиррол-4-он

Раствор 2-Ме-3-[1-фенилпиррол-2-ил]пропановой кислоты (43 г, 0,188 моль) в 75 мл дихлорэтана по каплям добавляют к 1000 г супер-PPA при 100°C. Смесь перемешивают в течение 5 часов, охлаждают до 60°C и медленно выливают на измельченный лед. Продукт экстрагируют 30% (об./об.) дихлорметана в гексане (2x200 мл). Объединенные органические фракции промывают насыщенным водным раствором NaHCO_3 и сушат (MgSO_4). Растворители удаляют на ротормном испарителе, получая при этом продукт в виде желтовато-коричневого твердого вещества. Выход: 37 г (93%). Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 7,5 (м, 2H), 7,4 (м, 3H), 7,1 (д, 1H), 6,4 (д, 1H), 3,3 (дд, 1H), 3,0 (м, 1H), 2,6 (дд, 1H), 1,3 (д, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CDCl_3): δ 199,6, 156,6, 138,8, 129,8, 129,2, 127,9, 127,2, 122,0, 104,1, 47,5, 30,8, 17,1. EI-МС: m/z (%) 211 (M^+ 100), 196 (55), 182 (33), 167 (27), 154 (12), 120 (23), 105 (38), 77 (46), т.п. 120°C.

Тозилгидразон 5-Ме-1-Ph-5,6-дигидроциклопента[1,2-b]пиррол-4-она

5-Ме-1-Ph-5,6-дигидроциклопента[1,2-b]пиррол-4-он (36 г, 0,171 моль), п-толуолсульфонгидразид (33 г, 0,177 моль) и моногидрат п-толуолсульфоновой кислоты (6,6 г, 0,035 моль) перемешивают в 220 мл этанола при 70°C в течение 16 часов. Смесь охлаждают до комнатной температуры и оставляют выстаиваться на несколько часов, осажденный продукт собирают на фильтровальной воронке, промывают простым эфиром и сушат в вакууме. Растворители выпаривают из фильтрата и дополнительный продукт получают, растирая остаток с толуолом. Получают желтовато-коричневое твердое вещество. Выход: 58,9 г (91%). Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 7,9 (д, 2H), 7,1-7,6 (м, 7H), 7,1 (д, 1H), 6,7 (д, 1H), 3,5 (м, 1H), 3,2 (дд, 1H), 2,6 (дд, 1H), 2,4 (с, 3H), 1,3 (д, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CDCl_3): δ 162,2, 147,0, 143,5, 138,9, 135,5, 129,7, 129,2, 128,1, 126,9, 126,3, 121,8, 121,4, 105,5, 42,8, 32,4, 21,5, 19,7; т.п. 186°C (разложение).

5-Ме-1-Ph-4-гидроциклопента [2,1-b] пиррол

К раствору тозилгидразона (32,5 г, 0,086 моль) в ТГФ (200 мл) добавляют 76 мл н-бутиллития в гексанах (2,5 М, 0,189 моль) при -78 °C. Реакционную смесь медленно нагревают до комнатной температуры и перемешивают в течение 16 часов. По каплям добавляют насыщенный водный раствор NH_4Cl (20 мл) и отгоняют органические растворители. Добавляют воду (100 мл) и смесь экстрагируют простым эфиром (2 x 100 мл). Объединенные эфирные фракции сушат (MgSO_4) и растворитель удаляют на ротормном испарителе. Коричневый маслянистый остаток интенсивно перемешивают с

гексаном (150 мл) в течение 1 часа. Нерастворимые продукты удаляют фильтрованием и гексан выпаривают, получая при этом продукт в виде светло-желтого масла. Выход: 12 г (72%). Два изомера. Спектр ^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 7,5 (м, 4H), 7,3 (м, 1H), 7,1 (д, 1H), 7,0 (д, 1H), 6,6 (с, 1H), 6,4 (с, 1H), 6,3 (д, 1H), 6,2 (д, 1H), 3,3 (с, 1H), 3,1 (с, 1H), 2,2 (с, 3H), 2,17 (с, 3H), EI-МС: m/z (%) 195 (M^+ , 100), 180 (28), 167 (7), 152 (10), 139 (2), 127 (3), 116 (3), 91 (12), 77 (8).

(5-Ме-1-Ph-4-гидроциклопента [3,2-b] пиррол-4-ил) SiMe_2Cl

Раствор 5-Ме-1-Ph-4-гидроциклопента[2,1-b]пиррола (11,2 г, 0,057 моль) в 100 мл простого эфира обрабатывают 28 мл н-бутиллития в гексанах (2,5 М, 0,070 моль) при -10°C и перемешивают при комнатной температуре в течение 16 часов. К реакционной смеси добавляют пентан (50 мл), образовавшуюся соль лития оставляют осаждаться и жидкость удаляют при помощи фильтровальной планки. Осадок вновь растворяют в простом эфире (150 мл), охлаждают до -78°C и шприцем добавляют дихлордиметилсилан (10,5 мл, 0,086 моль). Реакционную смесь нагревают до комнатной температуры и кипятят с обратным холодильником в течение 2 часов. Смесь охлаждают и фильтруют, летучие вещества удаляют из фильтрата в вакууме (100 миллилитр, 40°C), получая при этом продукт в виде бесцветного масла. Выход: 12,7 г (77%). Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,5 (м, 4H), 7,3 (м, 1H), 7,0 (д, 1H), 6,6 (с, 1H), 6,3 (д, 1H), 3,3 (с, 1H), 2,3 (с, 3H), 0,5 (с, 3H), 0,1 (с, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 144,9, 129,9, 125,5, 121,1, 120,6, 117,9, 106,2, 45,0, 18,0, 0,95, -1,25.

(5-Ме-1-Ph-4-гидроциклопента[3,2-b]пиррол-4-ил) $_2\text{SiMe}_2$

Раствор 5-Ме-1-Ph-4-гидроциклопента[2,1-b]пиррола (4,7 г, 24 ммоль) в 60 мл простого эфира обрабатывают 11,2 мл н-бутиллития в гексанах (2,5 М, 28 ммоль) и перемешивают в течение 16 часов. Добавляют пентан (50 мл) и суспензию фильтруют через воронку из мелкозернистой фритты. Желтовато-коричневую соль лития вновь растворяют в 50 мл ТГФ, охлаждают до -78°C и обрабатывают (5-Ме-1-Ph-4-гидроциклопента[3,2-b] пиррол-4-ил) $_2\text{SiMe}_2$ (6,7 г, 24 ммоль), растворенным в 50 мл ТГФ. Темно-коричневый раствор медленно нагревают до 50°C и перемешивают в течение 16 часов. Летучие вещества удаляют в вакууме и остаток экстрагируют дихлорметаном, чтобы удалить iCl . Растворитель выпаривают, получая при этом продукт в виде белого твердого вещества. Выход: 8,5 г (81%). Два изомера. Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,5 (м, 8H), 7,25 (м, 2H), 7,05 (д, 1H), 6,95 (д, 1H), 6,6 (с, 2H), 6,5 (д, 1H), 6,3 (д, 1H), 3,45 (с, 2H), 2,3 (с, 3H), 2,2 (с, 3H), -0,20 (с, 3H), -0,22 (с, 3H). Спектр ^{13}C -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 146,3, 146,2, 141,3, 140,7, 130,3, 129,9, 125,2, 120,9, 120,2, 120,1, 117,0, 106,4, 106,2, 42,8, 42,5, 18,3, 18,25, -6,9, -7,2. EI-МС: m/z (%) 446 (M^+ , 18), 252 (100), 237 (8), 224 (7), 194 (7), 165 (3).

$\{\text{Me}_2\text{Si (5-Ме-1-Ph-4-циклопенто [3,2-b]пиррол-4-ил)}_2\text{ZrCl}_2$

Раствор (5-Ме-1-Ph-4-гидроциклопента[3,2-b]пиррол-4-ил) $_2\text{SiMe}_2$ (4,0 г, 9,0 ммоль) в 100 мл простого эфира охлаждают до -78°C , обрабатывают 8,0 мл бутиллития в гексанах (2,5 М, 20 ммоль) и нагревают до комнатной температуры. Смесь перемешивают в течение ночи и понижают давление для выпаривания растворителей. Остаток промывают пентаном (40 мл) и сушат в вакууме, получая при этом свободнотекущий желтовато-коричневый порошок. В колбу добавляют ZrCl_4 (2,09 г, 9,0 ммоль) и содержимое перемешивают в течение ночи в смеси пентана (75 мл) и простого эфира (1,5 мл). Твердые вещества собирают на воронке из мелкозернистой фритты, промывают пентаном и сушат в вакууме, получая при этом оранжевое твердое вещество (5,9 г). Порцию сырого продукта (5,65 г) перемешивают в дихлорметане (75 мл) и фильтруют. Фильтрат концентрируют до небольшого объема и добавляют пентан для осаждения комплекса. Выход: 4,1 г (79%, смесь рацемат/мезомер, 50:50). Кристаллы рацемата получают, медленно выпаривая раствор дихлорметан/толуол комплекса рацемат/мезомер. Спектр ^1H -ЯМР (CD_2Cl_2): δ 7,3-7,5 (м, 8H, рацемат и мезомер), 7,38 (д, $J=3,5$ Гц, 2H, рацемат), 7,15-7,25 (м, 2H, рацемат и мезомер), 7,12 (д, $J=3,5$ Гц, 2H, мезомер), 6,45 (с, 2H, рацемат), 6,4 (с, 2H,

мезомер), 6,32 (д, $J=3,5$ Гц, 2Н, рацемат), 6,2 (д, $J=3,5$ Гц, 2Н, мезомер), 2,4 (с, 6Н, мезомер), 2,2 (с, 6Н, рацемат), 1,125 (с, 3Н, мезомер), 1,118 (с, 3Н, мезомер), 1,10 (с, 6Н, рацемат), Элементный анализ: вычислено для $C_{30}H_{28}Cl_2N_2SiZr$: С, 59,38; Н, 4,65. Найдено: М, 59,78; Н, 4,74.

5 Способы полимеризации

Общие способы и характеристики

Пропилен сорта, предназначенного для полимеризации, был приобретен на фирме Matheson Gas Co. и подвергнут дальнейшей очистке, в процессе которой его пропускали через колонки с молекулярными ситами 3 ангстрема и оксидом алюминия.

10 Метилалюмоксан (раствор в толуоле, 10% MAO, 4,92% Al) был приобретен на фирме Vitro Corp. и использован без дальнейшей очистки. $Al(LiBu)_3$ (24,5% раствор в гептане) был приобретен на фирме Akzo Nobel Chemicals. $[CPh_3]$ $[B(C_6F_5)_4]$ был приобретен на фирме Asahi Glass Co.

Спектроскопия ЯМР

15 Для анализа полимера при помощи ЯМР спектры ^{13}C -ЯМР раствора исследовали при 75,4 МГц на спектрометре ЯМР Varian UNITY-300. Образцы анализировали в виде 10% (мас./об.) растворов в ортодихлорбензоле- d_4 при 130°C. Химические сдвиги сравнивали с тетраметилсиланом (TMS), используя вторичный эталон, CH_3 метиловый пик полипропилена при 21,8 м.д. Для каждого спектра было получено 5000 переходных состояний с 10-секундной выдержкой времени между импульсами. Во время сбора данных всегда производилась спиновая развязка, поэтому имело место ядерное усиление Оверхаузера.

25 Характеристическую вязкость $[\eta]_0$ раствора полимерных образцов определяли в декалине при 135°C. Значения характеристической вязкости превращали в средневесовую молекулярную массу (M_w) при помощи гелепроникающей хроматографии (ГПХ), используя эмпирическую корреляцию M_w и $[\eta]_0$ для катализированных металлоценом гомополимеров полипропилена ($\log_{10}[\eta]_0 = -3,8996 + (0,7748 \cdot \log_{10}\{M_w\})$)

30 Для примеров 49-56 углеродные спектры ЯМР исследовали в спектрометре Bruker DPX-400, действующем в режиме преобразования Фурье при 120°C и 100,61 МГц. Образцы растворяли в $C_2D_2Cl_4$ в концентрации 8% мас./об.

Спектры получали при 90° импульсе 15-секундной выдержке времени между импульсами. Для каждого спектра получено примерно 1500 (или 3000 для полипропилена и полибутена) переходных состояний.

35 Пик углерода в метиле PPP или ответвления CH_2 для полибутена использовали в качестве внутреннего эталона соответственно при 21,80 и 27,73 м.д. Числовые значения задавали в соответствии с H.N. Cheng, J. Polym. Science: Polymer physics edition 21, 573 (1983) and J.C. Randall, Macromolecules 11, 592 (1978).

Характеристическая вязкость (I.V.)

40 Значения характеристической вязкости превращали в средневесовую молекулярную массу (M_w) при помощи гелепроникающей хроматографии (ГПХ), используя эмпирическую корреляцию M_w и $[\eta]_0$ для катализированных металлоценом гомополимеров полипропилена.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC)

45 Температуру перехода, энтальпию плавления и кристаллизации полимерных образцов измеряли, используя программное обеспечение для режима компенсации мощности Perkin Elmer (PE) DSC-7 и PE PYRIS (версия 3.03). Для охлаждения использовали устройство PE Intercooler II (модель FC100PEA). Данное устройство было калибровано в отношении сертифицированного (1) индия с параметрами $T_{im}=156,60^\circ C$; $H_f=28,71$ Дж/г и (2) олова с параметрами $T_{im}=231,88^\circ C$; $H_f=60,46$ Дж/г. Скорость динамического нагрева/охлаждения была равна 20°C/мин. Для продувки использовали газообразный азот, подаваемый со скоростью 20 ± 2 см³/мин. Производили трехкратное изменение температуры (нагрев-охлаждение-повторный нагрев), при этом нижний и верхний пределы температуры

были равны соответственно 25°C и 235°C. Время изотермальной задержки между изменениями температуры составляло 3 минуты. Ниже приведены результаты второго нагрева.

Анализ ГПХ (для примеров 41-48): анализы при помощи высокотемпературной ГПХ выполняли, используя нижеследующие условия выполнения хроматографии:

Колонка: PLgel 2 x смешанный слой-B, 30 см, 10 микрон

Растворитель: 1,2-дихлорбензол с антиоксидантом

Скорость потока: 1,0 мл/мин

Температура: 140°C

Детектор: показатель преломления

Калибровка: полистирол

Примеры 8-31

Полимеризацию выполняют в реакторе из нержавеющей стали емкостью 4 л, оснащенном пневматической магнитной мешалкой и рубашкой с регулируемой температурой пара/воды. Автоклав продувают сухим аргоном при 90°C в течение 1 часа до полимеризации. Цирконоцен растворяют в 10 мас.% растворе МАО в толуоле, встряхивают в течение 10 минут и вводят в реактор при 15°C. Добавляют пропилен (2,2 л) и смесь начинают перемешивать (500 оборотов/минуту), после чего реактор и его содержимое нагревают до температуры полимеризации в течение 5-7 минут. Во всех испытаниях полимеризации газообразную окись углерода вводят в реактор через 1 час после достижения температуры полимеризации. Остаточный мономер удаляют во время охлаждения реактора до комнатной температуры. Полимер удаляют и сушат в вакуумной печи при 50°C в течение 1 часа до взвешивания. Величины активности высчитывают на основании массы полимера и цирконоцена. Характеристические данные полученного полимера приведены в таблице 1.

Примеры 32-34 (сравнительные)

Полимеризацию выполняют вышеописанным способом, используя металлоцены, приведенные в таблице 1. Характеристические данные полученного полимера приведены в таблице 1.

Пример 35

Полимеризацию выполняют в реакторе из нержавеющей стали емкостью 4 л, оснащенном пневматической магнитной мешалкой и рубашкой с регулируемой температурой пара/воды. Автоклав продувают сухим аргоном при 90°C в течение 1 часа до полимеризации. СЗ (0,05 мг) растворяют в 10 мас.% растворе МАО в толуоле (10 мл), встряхивают в течение 10 минут и переносят в автоклав из нержавеющей стали для образца, присоединенный к реактору. В охлажденный реактор (20°C) добавляют пропилен (2,2 л) и смесь начинают перемешивать (500 оборотов/минуту). Затем в реактор вводят катализатор с газообразным этеном до достижения давления, которое на 7 атм-г (100 фунт/кв.дюйм-г) выше давления пара пропена в реакторе.

Реактор и его содержимое нагревают до 50°C в течение 5-7 минут и подачу этена регулируют с возможностью достижения избыточного давления, которое на 7 атм-г (100 фунт/кв.дюйм-г) превышает давление пара пропена. Через 1 час в реактор вводят газообразную окись углерода для прекращения испытания и остаточный мономер удаляют. Реактор охлаждают до комнатной температуры и, прежде чем открыть, в течение нескольких минут продувают потоком аргона. Полимер удаляют и сушат в вакуумной печи при 80°C в течение 1 часа до взвешивания. Выход - 254 г полимера (19,9 мас.% этена по результатам выполнения инфракрасного анализа).

Примеры 36-40

Полимеризацию выполняют в реакторе из нержавеющей стали емкостью 4 л, оснащенном пневматической магнитной мешалкой и рубашкой с регулируемой температурой пара/воды. Автоклав продувают сухим аргоном при 90°C в течение 1 часа до полимеризации. В реактор вводят раствор цирконоцена и $\text{Al}(\text{LiBu})_3$ в толуоле при 15°C и

затем 2,2 л пропилена. Смесь начинают перемешивать (500 оборотов/мин), после чего в реактор вводят раствор $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ в толуоле с 100 мл пропана и содержимое нагревают до температуры полимеризации в течение 5-7 минут. Во всех испытаниях полимеризации газообразную окись углерода вводят в реактор через 1 час после

5 достижения температуры полимеризации. Остаточный мономер удаляют во время охлаждения реактора до комнатной температуры. Полимер удаляют и сушат в вакуумной печи при 50°C в течение 1 часа до взвешивания. Результаты активности высчитывают на основании масс полимера и цирконоцена. Характеристические данные полученного полимера приведены в таблице 2.

10 Пример 41

Реактор емкостью 5 литров, оснащенный турбомешалкой, регулятором температуры пара/воды и системой впрыскивания катализатора, нагревают до 150-160°C в течение ночи, продувая азотом, охлаждают и протравливают при 70°C смесью TIBA (0,25 г), толуола (20

15 мл) и пропилена (500 г). Травильную смесь удаляют и в реактор вводят 1650 г жидкого пропилена, повышая температуру от 20°C до 30°C. Затем добавляют 4-5% водорода в газовую шапку, имея в виду 1-1,5% водорода в газовой шапке при 70°C. Через две минуты после добавления водорода в реактор впрыскивают 1 ммоль TIBA (198 мг), используя 20 мл толуола.

Отдельно 2,00 г трис{2-фенилпропила} $\text{AlCH}_2\text{CHMe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (5,20 ммоль) растворяют в 20,0 г толуола в склянке, закрытой крышкой с мембраной. Раствор охлаждают до 0-4°C на бане со льдом и двумя порциями добавляют 47 микролитров воды (2,61 ммоль), используя 100 микролитровый шприц и поддерживая температуру ниже 15°C.

Одновременно с этим 13,1 мг рацемат-С3 (19,4 микромоль) растворяют в 23,3 г толуола

25 и 0,717 г полученного раствора, содержащего 0,75 микромоль комплекса циркония, подвергают взаимодействию с 28 мг TIOA (76,5 микромоль), в результате чего цвет смеси из желтого становится светло-желтым. Через 5 минут к раствору добавляют 1,59 г смеси гидролизованного алкилалюминия, содержащей 0,38 ммоль алюминоксана. Через двадцать минут после введения в реактор TIBA впрыскивают раствор (используя 20 мл толуола)

30 алкилированного цирконоцена (подвергнутого старению в течение 5 минут) при температуре 30°C. Через 0,5 минуты температуру повышают в течение 6-7 минут до 70°C и полимеризацию продолжают в течение 1 часа, перемешивая смесь со скоростью 840-1100 оборотов/минуту и поддерживая концентрацию водорода в газовой шапке, равной 1%, Полимеризацию прекращают, впрыскивая 5-10 мл метанола. Реактор перестают нагревать,

35 пропилен быстро удаляют и порошкообразный полипропилен собирают. Загрязненное вещество удаляют, используя горячий ксилол и производя осаждение метанолом. Полипропиленовые фракции сушат (70-80°C, 200 мбар, продувка азотом) и объединяют, что дает общий выход полипропилена. Условия полимеризации и данные, относящиеся к полученным полимерам, приведены в таблице 3.

40 Пример 42

Эксперимент выполняют аналогично примеру 39, используя алюминоксан, полученный в результате взаимодействия трис{2,3-диметилбутил}алюминия $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CHMeCHMe}_2]_3$ с водой. Катализатор рацемат-С3 (0,72 микромоль), предварительно обработанный TIOA (76,5 микромоль), затем алюминоксаном (0,38 ммоль), добавляют в реактор, содержащий

45 акцептор TIOBA (1 ммоль). Условия полимеризации и данные, относящиеся к полученным полимерам, приведены в таблице 3.

Пример 43

Реактор емкостью 5 литров, оснащенный турбомешалкой, регулятором температуры пара/воды и системой впрыскивания катализатора, нагревают до 150-160°C в течение ночи,

50 продувая азотом, охлаждают и протравливают при 70°C смесью TIBA (0,25 г), толуола (20 мл) и пропилена (500 г). Травильную смесь удаляют и в реактор вводят 1650 г жидкого пропилена, повышая температуру от 20°C до 30°C. Затем добавляют 4-5% водорода в газовую шапку, направляя 1-1,5% водорода в газовую шапку при 70°C.

Отдельно 1,98 г трис{2-(п-фторфенил)пропила} $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CHMe}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]_3$ (4,5 ммоль) растворяют в 20 мл толуола в склянке, закрытой крышкой с мембраной. Раствор охлаждают до 0-4°C на бане со льдом и двумя порциями добавляют 41 микролитр воды (2,28 ммоль), используя 100 микролитровый шприц и поддерживая температуру ниже 15 °С. Полученный раствор вводят в реактор при помощи системы впрыскивания, которую промывают 20 мл толуола.

Одновременно с этим 13,3 мг рацемат-С4 (19 микромоль) растворяют в 24,34 г толуола и 0,304 г полученного раствора, содержащего 0,24 микромоль комплекса циркония, подвергают взаимодействию с 0,11 г ТЮА (0,3 ммоль), в результате чего цвет смеси из желтого становится светло-желтым. Через 10 минут после введения смеси гидролизованного алкилалюминия, содержащей 4,5 ммоль алюминоксана, в реактор (используя 20 мл толуола) впрыскивают раствор алкилированного цирконоцена (подвергнутого старению в течение 5 минут) при температуре 30°C. Через 0,5 минуты температуру повышают в течение 6-7 минут до 70°C и полимеризацию продолжают в течение 26 минут, перемешивая смесь со скоростью 840-1100 оборотов/минуту и поддерживая концентрацию водорода в газовой шапке, равной 1%. Полимеризацию прекращают, впрыскивая 5-10 мл метанола. Реактор перестают нагревать, пропилен быстро удаляют и порошкообразный полипропилен собирают. Загрязненное вещество удаляют, используя горячий ксилол и производя осаждение метанолом. Полипропиленовые фракции сушат (70-80°C, 200 мбар, продувка азотом) и объединяют, что дает общий выход полипропилена. Условия полимеризации и данные, относящиеся к полученным полимерам, приведены в таблице 3.

Пример 44

Эксперимент выполняют аналогично примеру 41, используя алюминоксан, полученный в результате взаимодействия трис{2,3-диметилбутил}алюминия $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CHMe}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)]_3$ с водой. Катализатор рацемат-С4 (0,72 микромоль), предварительно обработанный ТЮА (76,5 микромоль), затем алюминоксаном (0,38 ммоль), добавляют в реактор, содержащий акцептор ТЮА (1 ммоль). Выход продукта и свойства приведены в таблице 3. Условия полимеризации и данные, относящиеся к полученным полимерам, приведены в таблице 3.

Пример 45

Полимеризацию выполняют аналогично примеру 41, за исключением того, что вместо соединения С4 используют соединение С5.

Пример 46

Полимеризацию выполняют аналогично примеру 42, за исключением того, что вместо соединения С4 используют соединение С5.

Пример 47

Полимеризацию выполняют аналогично примеру 42, за исключением того, что вместо соединения С4 используют соединение С5 и соотношение алюминий/цирконий равно 250.

Пример 48

Полимеризацию выполняют аналогично примеру 42, за исключением того, что вместо соединения С4 используют соединение С5 и вместо TFPPA используют MAO.

Пример 49

Получение системы катализатора на носителе, содержащей С3 и MAO, нанесенные на полиэтиленовый полимер (PE)

Носитель

Для получения катализатора на носителе А и В используют полимер PE с нижеследующими физическими свойствами:

средний размер частиц 151 мкм

пористость 0,357 см³/г (24,2% об./об.)

площадь поверхности 1,4 м²/г

средний диаметр пор 1,5 мкм

Устройство для нанесения катализатора на носитель

Устройство для нанесения катализатора на носитель состоит из двух зон. В первой зоне находится колонна для пропитки, оснащенная механическим устройством, в которое непрерывно подается каталитический раствор и находится предназначенный для пропитки форполимер, во второй зоне происходит нагревания для выпаривания растворителя. При осуществлении полунепрерывного процесса после загрузки носителя каталитический раствор непрерывно подается к форполимеру в колонне для пропитки, из которой пропитанный форполимер пневматически переносится в зону для выпаривания растворителя и затем снова рециркулируется в первую зону после отделения от газового потока при помощи циклона (описанного в "Perry's chemical engineers' handbook" sixth edition, page 18-73). Обе зоны реактора с циркуляцией снабжены рубашками и имеют разную температуру для оптимизации процесса, происходящего в каждой зоне, а именно пропитки или выпаривания. Содержимое колонны для пропитки перемешивают для достижения быстрого и равномерного поглощения каталитического раствора.

Получение катализатора А

40,8 г форполимера РЕ вводят в вышеописанное оборудование, при этом температуру рубашки колонны для пропитки и зоны испарения поддерживают равной соответственно 45 °С и 90°С. Рециркуляцию твердого вещества в реакторе с циркуляцией начинают, продувая азот через испарительную колонну. После достижения заданной температуры в обеих зонах через каждые 15 минут при помощи дозирующего насоса вводят 20 мл 100 г/л раствора МАО в толуоле (WITCO). Исходное количество МАО взаимодействует с остаточной водой, присутствующей в носителе (обычно 300-400 частей на миллион), во избежание разрушения активного катализатора во время нанесения катализатора на носитель. Каталитический раствор получают в атмосфере азота, растворяя 173 мг СЗ в 60 мл раствора МАО. Ярко-оранжевый каталитический раствор наносят дозами на носитель в течение 1 часа. Пропитанный носитель рециркулируют на 15 минут без добавления каких-либо других компонентов, чтобы удалить последние следы растворителя. Анализ полученного катализатора на носителе показывает наличие 5,57 мас.% Al и 470 частей на миллион Zr при молярном соотношении Al/Zr, равном 412.

Получение катализатора В

В устройство вводят 43,7 г форполимера РЕ и температуру внутри устройства повышают до требуемого значения (аналогично предыдущему способу получения), рециркулируя твердое вещество в реакторе с циркуляцией. Кроме того, в данном способе получения общее количество раствора МАО, добавляемого к носителю, составляет 80 мл, причем указанное количество вводят на протяжении 3 последовательных стадий добавления: сначала вводят 15 мл для удаления остаточной воды, присутствующей на носителе, затем 50 мл в растворе для предварительного контактирования (который получают, растворяя 180 мг СЗ) и наконец 15 мл одного МАО после введения всего каталитического раствора. Три раствора дозированно наносят на носитель в течение 1,5 часов при постоянной скорости подачи. Прежде чем удалить катализатор на носителе твердое вещество рециркулируют в течение 15 минут до полного высушивания. Конечный катализатор имеет следующий состав: 6,5 мас.% Al, 407 частей на миллион Zr при молярном соотношении Al/Zr, равном 538.

Примеры 50-53

Сополимеризация пропилена и 1-бутена с катализатором на носителе СЗ/МАО

4 мл 0,5 М раствор ТІВА (2 ммоль) в гексане, а также пропилен и бутен в количествах, указанных в таблице 4, (соответствующих 2,5 л жидких мономеров при 70°С) вводят в реактор из нержавеющей стали емкостью 4,25 л с мешалкой при 30°С. Твердый катализатор (см. таблицу 4) впрыскивают в реактор под действием избыточного давления азота через трубку из нержавеющей стали, которую затем промывают 5 мл гексана, после чего температуру в реакторе повышают до 70°С в течение 10 минут. Полимеризацию выполняют при 70°С в течение 60 минут и прекращают, добавляя 1 л СО, затем реактор вентилируют и охлаждают, свободнотекущий сферический продукт собирают и сушат (вакуумная печь, 2 часа, 70°С).

Значения активности катализатора и характеристики полученных полимеров суммированы в таблице 4.

Пример 54

Полимеризация 1-бутена с катализатором на носителе C3/MAO

5 4 мл 0,5 М раствора TIBA (2 ммоль) в гексане и 850 г 1-бутена вводят в реактор из нержавеющей стали емкостью 4,25 л с мешалкой при 30°C. Твердый катализатор В (266 мг) впрыскивают в реактор под действием избыточного давления азота через трубку из нержавеющей стали, которую затем промывают 5 мл гексана, после чего температуру в реакторе повышают до 70°C в течение 10 минут. Полимеризацию выполняют при 70°C в
10 течение 60 минут и прекращают, добавляя 1 л СО, затем реактор вентилируют и охлаждают. 7 г изотактического полибутена собирают и сушат (вакуумная печь, 2 часа, 70 °С). Полученный продукт имеет характеристическую вязкость 1,12 дл/г, т.п.=101°C, Н=82 Дж/г.

Примеры 55-57

15 Сополимеризация пропилена и этилена с катализатором на носителе C3/MAO

4 мл 0,5 М раствора TIBA (2 ммоль) в гексане и пропилен в количестве, указанном в таблице 5, (соответствующем 3 л жидких мономеров при 70°C) вводят в реактор из нержавеющей стали емкостью 4,25 л с мешалкой при 30°C. Твердый катализатор (см.
20 таблицу 5) впрыскивают в реактор под действием избыточного давления азота через трубку из нержавеющей стали, которую затем промывают 5 мл гексана, после чего температуру в реакторе повышают до температуры полимеризации в течение 10 минут. Этилен подают, поддерживая постоянное избыточное давление на протяжении всех
25 испытаний полимеризации. Полимеризацию выполняют в течение 60 минут при постоянной температуре и прекращают, добавляя 1 л СО, затем реактор вентилируют и охлаждают, свободнотекущий сферический продукт собирают и сушат (вакуумная печь, 2 часа, 70°C).

Значения активности катализатора и характеристики полученных полимеров суммированы в таблице 5.

30

Таблица 1. Результаты полимеризации пропена в массе с сокатализатором на основе алюмоксана										
Пример	Цирконоцен (мг)	MAO (10%) мл	T _p , °C	H ₂ , а ммоль	Выход, г	Активность, кг/г-кат/ч	T _m , °C	IV, дл/г	P _{2,1} , мол.%	mgm, мол.%
8	C3 (0,20)	10	50	0	212	1060	160	3,9	н.о.	н.о.
9	C3 (0,05)	10	50	55	399	7980	157	2,7	н.о.	н.о.
10	C3 (0,05)	10	70	0	146	2920	156	3,0	0,54	0,40
11	C3 (0,05)	10	70	55	513	10260	155	2,2	н.о.	н.о.
12	C3 (0,05)	10	70	55	516	10320	156	1,3	н.о.	н.о.
13	C3 (0,05)	5	70	55	374	7480	157	1,1	0,25	0,43
14	C4 (0,05)	5	50	55	155	3100	160	1,4	н.о.	н.о.
15	C4 (0,10)	5	50	0	74	740	161	5,8	н.о.	н.о.
16	C4 (0,05)	5	50	55	155	3100	161	1.8	н.о.	н.о.
17	C4 (0,10)	5	70	0	122	1220	160	3,4	н.о.	н.о.
18	C4 (0,05)	5	70	55	334	6680	157	1,4	н.о.	н.о.
19	C4 (0,05)	5	70	55	238	4760	160	1,5	н.о.	н.о.
20	C4 (0,20)	10	50	0	46	230	159	5,3	н.о.	н.о.
21	C4 (0,20)	10	50	55	418	2090	160	3,3	н.о.	н.о.
22	C4 (0,20)	10	70	0	144	720	160	3,3	0,21	0,37
23	C4 (0,10)	10	70	55	522	5220	159	1,7	н.о.	н.о.
24	C5 (0,10)	5	50	55	136	1360	163	1,9	н.о.	н.о.

50

25	C5 (0,20)	5	50	0	77	385	162	7,3	н.о.	н.н.
26	C5 (0,10)	5	50	55	94	940	162	2,6	н.о.	н.о.
27	C5 (0,40)	5	70	0	105	262,5	160	5,5	0,27	0,26
28	C5 (0,10)	5	70	55	419	4190	161	1,4	0,24	0,21
29	C5 (0,10)	5	70	55	188	1880	161	2,2	н.о.	н.о.

30	C5 (0,20)	5	70	0	132	660	160	4,7	н.о.	н.о.
31	C6 (0,40)	10	50	0	100	250	149	1,9	н.о.	н.о.
32 (срав)	N1 (0,40)	10	50	0	35	88	155	1,7	н.о.	н.о.
33 (срав)	N1 (0,40)	10	70	0	102	255	152	1,0	0,09	1,43
34 (срав)	N2 (0,40)	10	50	0	146	730	146	1,26	н.о.	2,1

5

а) ммоль водорода, добавляемого в реактор.

н.о. - не определено

N1: смесь рацемат/мезомер (50/50) -

{Me₂Si(2,5-Me₂-1-Ph-циклопенто[3,2-b]пиррол-4-ил)₂}ZrCl₂

10 N2: смесь рацемат/мезомер (50/50) -

{Me₂Si(5-Me-1-Ph-циклопенто[3,2-b]пиррол-4-ил)₂}ZrCl₂

15

Таблица 2 Результаты полимеризации пропена в кассе с сокатализатором на основе бора											
При мер	Сокатализатор ^{b)}	Катализатор	Al(Li Bu) ₃	H ₂ ^{a)}	T	Выход	Активность	IV-DEc	DSC Tm	P-2,1	mrmm
	Мг	мг	ммоль	ммоль	°C	г	кг.г-мет-ч	дл/г	°C	мол.%	мол.%
36	1,4	C3 (0,10)	1	10	70	314	3140	3,2	160	0,15	0,39
37	1,4	C4 (0,20)	1	0	70	126	630	5,5	162	-	-
38	1,4	C4 (0,10)	1	10	70	93	930	3,1	164	0,09	0,06
39	1,3	C4 (0,10)	1	10	50	77	770	3,8	165	-	-
40	1,2	C3 (0,20)	1	0	70	205	1025	3,6	157	-	-

20

25

а) ммоль водорода, добавляемого в реактор; b) [Ph₃C][B(C₆F₅)₄].

30

												Таблица 3. Полимеризация пропилена				
При мер	Катализатор	мк-моль	предшественник сокатализатора	ZVZr (алюминооксан)	Выход г	Время, мин	Активность	M	M _n	I.Vдл/г	Ошибки структурирования (% 2,1 и 1,3)	mm mm %	mm mm %	Tm2 ° °C	ΔH Дж/г	XS %
41	C3	0,72	AK	530	19	60	0,29	54,2	26,9	0,54	0,21	963	0,4	156,4	112,5	1,4
42	C3	0,72	0	520	80	60	1,22	73,8	36,5	0,74	0,32	96,6	0,4	157,1	102,0	0,7
43	C4	0,24	AO	18970	315	26	33,5	89,6	35,1	0,85	0,29	965	0,3	156,2	108,1	1,22
44	C4	0,72	AO	530	270	60	4,14	73,3	28,0	0,75	0,27	86,6	0,4	156,6	1052	2,4
45	C5	0,25	AK	18020	568	29	51,5	68,5	30,2	-	0,23	97,7	0,2	159,6	111,1	-
46	C5	0,5	AO	500	226	21	14,2	93,8	39	-	0,16	96,6	0,3	161,3	109,2	-
47	C5	0,5	AO	250	183	60	4,0	62,8	17	-	0,17	948	0,4	160,1	109,9	-
48	C5	0,5	MAO	500	341 рас сч.	60	7,5	105	32	-	0,21	980	0,2	161,7	110,3	-

35

40

Таблица 4. Сополимеризация пропилена и 1-бутена с катализатором на носителе C3/MAO				
Пример	50	51	52	53
(gC3+gC4) всего	1123+52	1000+78	1000+134	1000+196
(gC3+gC4) жидкость	1005+48,4	968+76,5	942+130	907+186
Катализатор	В	А	А	В
Mg	191	226	259	570
кг/(г×час)	1,47	0,83	0,52	0,72
характеристическая вязкость (I.V.)	1,82	1,87	1,77	1,62
Температура плавления (T _m)	141	137	134	119
?H	92	89	88	78
2,1 (ЯМР)	0,5	0,5	0,5	н.о.
XS мас. %	-	-	1,4	-
Сомономер, мас. % (ЯМР)	3,5	5,7	7,5	14,0

45

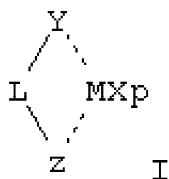
50

а) только 4,1-вставка

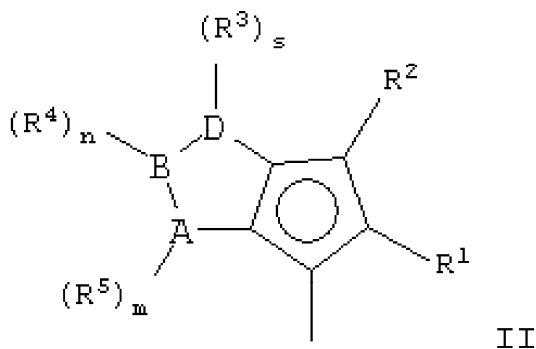
Таблица 5. Сополимеризация пропилена и этилена с катализатором на носителе C3/MAO			
Пример	55	56	57
(gC3) всего	1289	1281	1367
(gC3) жидкость	1192	1184	1294
ΔP этилен, бар	0,5	1,0	0,9
(gC2) высчитано, жидкая фаза	6,1	12,1	13,1
Катализатор	A	A	B
Mg	228	213	350
Температура полимеризации (T _p)	70	70	60
кг/(г×час)	1,8	2,3	1,55
Характеристическая вязкость (I.V)	1,62	1,31	1,32
Сомономер, мас.% (ЯМР)	0,7	1	0,6

Формула изобретения

1. Металлоценовое соединение общей формулы (I)



где Y означает фрагмент формулы (II)



где

A представляет атом серы или селена;

B представляет атом углерода;

D представляет атом углерода;

R¹ представляет C₁-C₄алкил; R² представляет атом водорода; R³ представляет C₁-C₄алкил, C₆-C₂₀арил, который может быть необязательно орто-замещен или 2,4-дизамещен фенилом с C₁-C₄алкилом; R⁴ представляет C₁-C₄алкил и R⁵ представляет атом водорода;

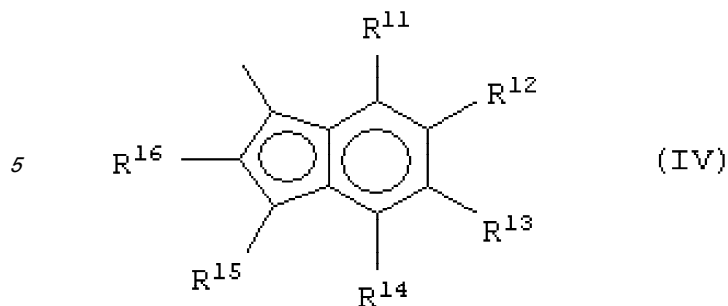
n и s равны 1;

m равно 0; и

s, одинаковые или различные, равны 0, 1 или 2;

и кольцо, содержащее A, B и D, может иметь двойные связи в любых возможных положениях;

Z выбран из фрагмента формулы (II), указанной выше и фрагмента формулы (IV)



10 где
 R^{16} представляет C_1 - C_4 алкил; R^{14} представляет C_6 - C_{20} арил; и
 R^{11} , R^{12} , R^{13} и R^{15} представляют атомы водорода; и
 когда Z представляет группу формулы (II), Y и Z могут быть одинаковыми или
 различными;

15 L представляет двухвалентную мостиковую группу $>Si(R^{17})_2$, где R^{17} , одинаковые или
 различные, выбраны из водорода или C_1 - C_4 алкила;

M представляет атом циркония;

X, одинаковые или различные, представляют атом галогена;

p равно 2.

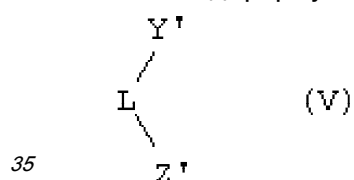
20 2. Металлоценовое соединение по п.1, в котором X, имеющий одинаковые значения,
 означает атомы хлора.

3. Металлоценовое соединение по п.1, в котором L выбран из группы,
 включающей $>Si(CH_3)_2$.

25 4. Металлоценовое соединение по п.1, в котором Y и Z оба представляют фрагмент
 формулы (II), A означает атом серы, B и D означают атомы углерода, R^1 означает
 C_1 - C_4 алкил, R^2 означает водород, R^3 не является водородом, m равно 0, n и s равны 1.

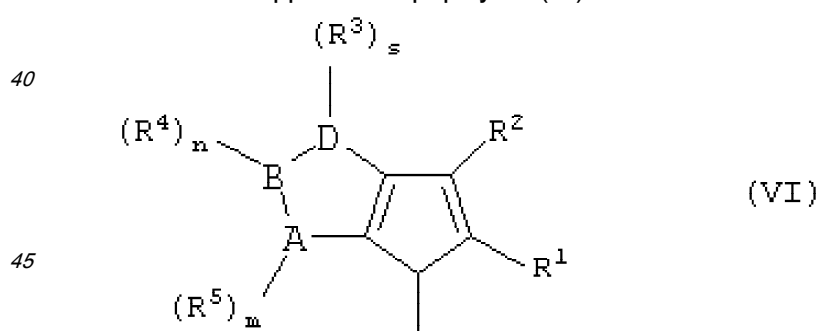
5. Металлоценовое соединение по любому из пп.1-4, в котором R^1 означает метил,
 R^3 означает фенил, ортометилфенил или 2,4-диметилфенил.

30 6. Лиганд формулы (V)



где

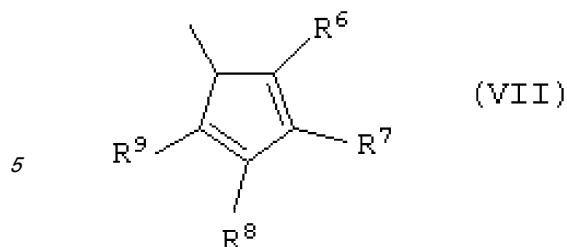
Y' означает фрагмент формулы (VI)



и/или его изомеры с двойной связью;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , A, B, D, n, m и s имеют значения, указанные в п.1;

50 Z' выбран из фрагмента формулы (VI) и фрагмента формулы (VII)



и/или его изомеров с двойными связями;

где

10 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} и R^{16} имеют значения, указанные в п.1;

когда Z' аналогичен Y' , A, B и D в Y' и Z' могут иметь одинаковые или различные значения;

L означает двухвалентный мостик по п.1.

15 7. Способ получения металлоценового соединения по любому из пп.1-5, в указанном способе лиганд формулы (V) по п.6 вводят в реакцию с соединением, способным образовывать соответствующее дианионное соединение, а затем с тетрахлоридом циркония.

8. Катализатор полимеризации олефинов, получаемый в результате контактирования:

20 А) металлоценового соединения формулы (I) по любому из пп.1-5 и

В) алюминоксана.

9. Способ полимеризации одного или нескольких олефинов, указанный способ включает проведение реакции полимеризации одного или нескольких олефиновых мономеров в присутствии катализатора по п.8.

10. Способ по п.9, в котором олефиновый мономер является пропиленом.

25 11. Способ по п.10, в котором пропилен сополимеризуют с одним или несколькими альфа-олефинами.

12. Способ по п.10, в котором пропилен сополимеризуют с 1-бутеном.

13. Способ по п.11, в котором пропилен сополимеризуют с этиленом.

30 14. Способ по п.9 для сополимеризации этилена и пропилена.

15. Способ по п.9, в котором в качестве олефинового мономера используют 1-бутен.