

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

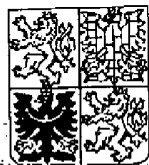
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2103-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05. 12. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.01.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/009684**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 11. 98**
(Věstník č. 11/98)

(86) PCT číslo: **PCT/US96/19281**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/25336**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 F 17/00

(71) Přihlášovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland,
MI, US;

(72) Původce:

Timmers Francis J., Midland, MI, US;
Devore David D., Midland, MI, US;
Neithamer David R., Midland, MI, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

jemně v kontaktu za současné nepřítomnosti činidla c/.

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy kovových komplexů
biscyklopentadienylu**

(57) Anotace:

Komplexy skupiny 4 obsahující konjugovanou dienovou ligandovou skupinu, kde je dien svázán s přechodným kovem buď ve formě s-komplexu nebo p-komplexu, které jsou snadno připraveny reakcí podle jakéhokoliv bodu: a/ skupina 4 kovových solí odpovídající vzorci $M X_3$ nebo $M^* X_4$ nebo produktu adice Lewisovy báze, b/ konjugovaný dien, D, c/ redukční činidlo, d/ sloučenina podle vzorce: CpM^* nebo $/Cp-Cp/M^*_n$, kde M je titan, zirkonium nebo hafnium v +3 běžném oxidačním stupni; M* je titan, zirkonium nebo hafnium v +4 běžném oxidačním stupni; X je halid, $/C_{1-6}$ hydrokarbyl/amidová skupina; D je nekordinovaný dien, který má stejné množství uhlíku jako D a stejný vzorec substituce jako D; M* je skupina 1 nebo 2 kovových kationtů, kation Grignardova činidla nebo tri/ C_{1-4} hydrokarbyl/silylová skupina; a n je 1 pokud M* je kovový kation skupiny 1, kation Grignardova činidla nebo trihydrokarbysilylová skupina pod podmínkou, že činidla a/ a d/ nejsou vzá-

CZ 2103-98 A3

ZPŮSOB PŘÍPRAVY KOVOVÝCH KOMPLEXŮ BISCYKLOPENTADIENYLU

OBLAST TECHNIKY

Tento vynález se týká způsobu přípravy některých biscyklopentadienylových kovových komplexů přechodné skupiny 4, které mají dienové ligandy. Tyto komplexy jsou hodnotné komerční polymerizační katalyzátory pro použití v přípravě polyolefinů, zvláště krystalického polypropylenu.

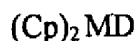
DOSAVADNÍ STAV TECHNIKY

Příprava a charakteristika některých biscyklopentadienylových (Cp_2) dienových komplexů zirkonia a hafnia je popsána v následujících odkazech: Yasuda a kol., *Organometallics*, 1982, 1, 388 (Yasuda I); Yasuda a kol. *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18, 120 (Yasuda II); Erker a kol., *Adv. Organomet. Chem.*, 1985, 24, 1 (Erker I); Erker a kol. *Chem. Ber.*, 1994, 127, 805 (Erker II); a-US-A-5,198,401. Předkládané kovové komplexy byly poprvé popsány v WO95/08815.

US-A-5,470,993 uvedl dienové komplexy monocyklopentadienylu s titanem nebo zirkoniem, ve kterých je kov v +2 běžném oxidačním stupni. Takové kovové komplexy byly vytvořeny za pomoci kovového dihalidu se zdrojem cyklopentadienyldianionového ligandu, redukčního činidla a neutrální dienové sloučeniny, a to v jakémkoliv pořadí.

PODSTATA VYNÁLEZU

Předkládaný vynález se týká procesu přípravy kovových komplexů obsahujících dvě cyklopentadienylové skupiny nebo substituované cyklopentadienylové skupiny, kde zmíněný komplex odpovídá vzorci:



kde:



M je titan, zirkonium nebo hafnium v běžném oxidačním stupni + 2 nebo + 4;

Cp nezávisle na výskytu je substituovaná nebo nesubstituovaná cyklopentadienylová skupina vázaná přes delokalizované π -elektrony ke kovu, kde zmíněná substituovaná cyklopentadienylová skupina je substituovaná jedním až pěti substituenty nezávisle vybraných ze skupiny obsahující uhlovodíkový zbytek, silyl, germyl, halo, kyano, hydrokarbyloxy, siloxy a jejich směsi, kde zmíněné substituenty mají více než 20 nevodíkových atomů nebo výhodně, dva takové substituenty (mimo kyano a halo), které spolu způsobují, že Cp má spojenou, několikanásobnou kruhovou strukturu, nebo dohromady tvoří jednu nebo dvě spojené složky spojující tyto dvě skupiny.

D je stabilní, konjugovaný dienový ligand, výhodně substituovaný s jedním nebo více skupinami uhlovodíkových zbytků, silylovými skupinami, hydrokarbilsilylovými skupinami, silylhydrokarbilylovými skupinami nebo se směsí předešlých. Zmíněné D má od 4 do 40 nevodíkových atomů a je vázáno k M přes vazbu obsahující delokalizované π -elektrony, kde M je v +2 běžném oxidačním stupni a tvořící dvě σ -vazby s M, kde M je v +4 běžném oxidačním stupni,

zmíněný způsob zahrnuje kontaktování v jakémkoliv pořadí:

a) Kovové soli skupiny 4 odpovídající vzorci $M'X_3$ nebo $M''X_4$, nebo produktu adice Lewisovy báze

b) konjugovaný dien, D'

c) redukční činidlo

d) sloučenina vzorce: CpM^* nebo $(Cp-Cp)M^{*n}$, kde,

M' je titan, zirkonium nebo hafnium v +3 běžném oxidačním stupni;

M'' je titan, zirkonium nebo hafnium v +4 běžném oxidačním stupni;

X je halid, C_{1-6} hydrokarbyloxy nebo di (C_{1-6} hydrokarbyl)amidová skupina;

D' je nekoordinovaný dien, který má stejný počet atomů uhlíku jako D a stejný substituční vzorec jako D;

M^* je kovový kation skupiny 1 nebo 2, kation Grignardova činidla nebo tri(C_{1-4} hydrokarbyl)silylová skupina; a



n je 1, pokud M^* je kovový kation skupiny 2 a n je 2, pokud M^* je kovový kation skupiny 1, kation Grignardova činidla nebo trihydrokarbilsilylová skupina pod podmínkou, že činidla a), a d) nejsou vzájemně v kontaktu za současné nepřítomnosti činidla c).

Takže vhodné způsoby zahrnují: kontaktování složek a, b), a c) a potom reagování výsledného produktu se složkou d),

reagující složky b) a c), reagující konečný produkt se složkou a) a poté reagující konečný produkt se složkou d) nebo

kontaktování všech čtyř složek současně.

V dienových komplexech, kde M je v +2 běžném oxidačním stupni je dien spojen s M jako π -komplex, ve kterém dien běžně zahrnuje s-trans konfiguraci nebo s-cis konfiguraci, ve které délky vazeb mezi M a čtyřmi uhlíkovými atomy konjugovaného dienu jsou téměř totožné (d jak je definováno později -0,15 Å), kdežto v komplexech, kde M je v +4 běžném oxidačním stupni je dien spojen s přechodným kovem jako σ -komplex, ve kterém dien běžně zahrnuje s-cis konfiguraci, ve které délky vazeb mezi M a čtyřmi uhlíkovými atomy konjugovaného dienu je významně odlišná (d -0,15 Å). Tvorba komplexu s M buď v +2 nebo v +4 běžném oxidačním stupni závisí na výběru dienu, specifickém kovovém komplexu a reakčních podmínkách, které při přípravě komplexu působí.

Tam, kde mohou být racemické nebo meso isomery specificky vyráběny (v případě, že dvě Cp skupiny jsou výhodně spolu svázané), způsob vyústí ve tvorbu zvyšujících se kvalit racemické formy dienových kovových komplexů. Vytvářeny jsou směsi obsahující více než 60 molových procent racemického isomeru.

Je pochopitelné, že předkládané komplexy mohou být utvářeny a používány jako směsi π -komplexovaných a σ -komplexovaných dienových složek, kde jsou kovová centra v +2 nebo +4 běžném oxidačním stupni. Výhodně je komplex v +2 běžném oxidačním stupni přítomen v molárním množství od 0,1 do 100,0 procent, výhodněji v molárním množství od 10



do 100,0 procent, nejvýhodněji v molárním množství 60 do 100 procent. Techniky separace a čištění komplexu v + 2 běžném oxidačním stupni od předchozích směsí jsou v oboru známy a jsou popsány například v již zmiňovaném Yasuda, I, supra, a Erker, I až III, supra, odkazy a mohou být využity, jestliže je žádoucí připravit a izolovat komplexy větší čistoty.

Všechny odkazy jsou na Periodickou tabulku prvků, vydanou CRC Press, Inc., 1989. Také jakékoliv odkazy na skupinu nebo skupiny užívané v Periodické tabulce prvků používají IUPAC systém pro číslování skupin.

Použité dieny, D jsou dieny, které se za reakčních podmínek užívaných k přípravě komplexů podle vynálezu nerozkládají. Za následujících polymerizačních podmínek nebo při tvorbě katalytických derivátů předkládaných komplexů může se dienový ligand D podrobit chemické reakci nebo může být nahrazen jiným ligandem

Příklady vhodných D ligandů zahrnují:

4 η^4 -1,4-difenyl-1,3-butadien; η^4 -1,3-pentadien; η^4 -1-fenyl-1,3-pentadien; η^4 -1,4 - dibenzyl-1,3-butadien; η^4 -2,4-hexadien; η^4 -3-metyl-1,3-pentadien; η^4 -1,4-ditolyl-1,3-butadien; η^4 -1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien, 2,3 dimetyl butadien, isopren. Z následujících komplexů konečně substituované deriváty (což jsou 1,4-disubstituované 1,3-dieny a 1- nebo 4-monosubstituované 1,3-dieny) obecné formy π -komplexů zatímco zřídka vnitřně substituované deriváty (což jsou 2,3-disubstituované 1,3-dieny a 2- nebo 3-monosubstituované 1,3-dieny) obecné formy σ -komplexů. Příklady na konci substituovaných dienů zahrnují 1,4-difenyl-1,3-butadien, 1-fenyl-1,3-pentadien a 2,4 hexadien. Příklady vnitřně substituovaných dienů zahrnují isopren nebo 2,3-dimethylbutadien.

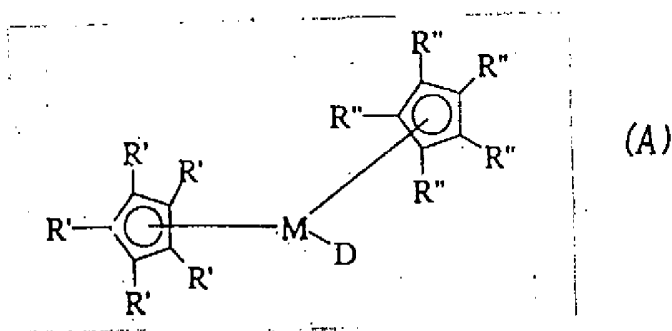
Preferované dienové ligandy jsou 1,3-pentadien, 1,4-difenyl-1,3-butadien, 1-fenyl-1,3-pentadien, 1,4-dibenzyl-1,3-butadien, 2,4-hexadien, 3-methyl-1,3-pentadien, 1,4-ditolyl-1,3-butadien a 1,4-bis-(trimethylsilyl)-1,3-butadien. Mohou být použity všechny geometrické isomery následujících dienových sloučenin.

Pod pojmem "redukční činidlo", který je zde použit, rozumíme kov nebo sloučeninu, která může za redukčních podmínek způsobit, že přechodný kov je redukován z +4 nebo +3 běžného oxidačního stupně na +2 běžný oxidační stupeň. Ten samý proces probíhá v přípravě

dienových komplexů kde M je v +2 běžném oxidačním stupni nebo v + 4 běžném oxidačním stupni a charakteristika běžného oxidačního stupně M v komplexu je formována a primárně stanovena za použití dienu. Příklady vhodných redukčních činidel jsou alkalické kovy, kovy alkalických zemin, hliník, zinek a slitiny alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin jako je amalgam sodík/rtuť a slitina sodík/draslík. Specifickými příklady sloučenin vhodných redukčních činidel je naftalenid sodný, grafit draselný, alkyly lithia, hliníkové trialkyly nebo Grignardovo činidlo. Nejoblíbenější redukční činidla jsou alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin, C_{1-6} alkyl lithium, tri C_{1-6} alkyl aluminia a C_{1-6} alkyl Grignardových činidel, zvláště lithium, n-butyl lithium, n-butyl MgCl a triethyl aluminium.

Kovové soli použité jako činidla v předkládaném vynálezu jsou nejlépe kovové halidy skupiny 4 nebo dimethoxyethan (DME) nebo adiční produkty tetrahydrofuranu (THF), nevýhodněji tetrachlorid titania, tetrachlorid zirkonia, tetrachlorid hafnia. $ZrCl_4 \cdot 2 THF$ nebo $HfCl_4 \cdot 2 THF$.

Do termínu "směsí" užívanému s ohledem na Cp substituované skupiny jsou zahrnuty skupiny nesoucí Cp složky, které jsou směsí dříve zmiňovaných entit jako jsou trihydrokarbysilylové skupiny, zvláště trialkylsilylové skupiny jakož i trihydrokarbylgermylové skupiny, halohydrokarbylové skupiny a hydrokarbyloxy- substituované skupiny uhlovodíkových zbytků. Preferované substituenty jsou C_{1-6} uhlovodíkový zbytek nebo (C_{1-6} hydrokarbysilylové skupiny. Mimořádně výhodnou složkou je také složka d), což je Grignardova sůl, lithiová sůl nebo trimethylsilylový derivát Cp nebo Cp-Cp. Preferované komplexy vyráběné podle předkládaného vynálezu mají vzorec A:





kde:

M je titan, zirkonium nebo hafnium, výhodněji zirkonium nebo hafnium v +2 nebo +4 běžném oxidačním stupni;

R' a R'' kdykoliv se vyskytují, jsou nezávisle vybrány ze skupiny obsahující vodík, uhlovodíkový zbytek, silyl, germyl, kyano, halo a jejich kombinací, zmíněné R' a R'' mají každý až do 20 nevodíkových atomů nebo sousední skupiny R' a/nebo sousední skupiny R'' (kde R' a R'' nejsou uhlovodíkový zbytek, halo nebo kyano) spolu tvoří dvojmocný derivát (například hydrokarbadiylylovou, siladiylylovou nebo germadiylylovou skupinu) nebo jeden R' a jeden R'' (kde skupiny R' a R'' nejsou hydrogen, halo nebo kyano) sloučené tvoří dvojmocný radikál, například hydrokarbadiyl, germadiyl nebo siladiylylovou skupinu, spojenou s dvěma substituovanými cyklopentadienovými skupinami; a

D bylo definováno dříve.

Výhodně jsou R' a R'', kdykoliv se vyskytují, nezávisle vybrány ze skupiny obsahující vodík, methyl, ethyl a všechny izomery propylu, butylu, pentylu a hexylu stejně jako cyklopentyl, cyklohexyl, norbornyl, benzyl a trimethylsilyl, nebo sousední R' skupiny a/nebo sousední R'' skupiny jsou spojeny dohromady na každém cyklopentadienylovém řetězci /mimo vodíku/, čímž tvoří spojený řetězový systém jako je indenyl, 2-methyl-4-fenylindenyl, 2-methyl-4-naftylindenyl, tetrahydroindenyl, fluorenyl, tetrahydrofluorenyl nebo oktahydrofluorenylovou skupinu nebo jeden R' a jeden R'' spojené dohromady tvoří 1,2-ethandiyl, 2,2-propandiyl nebo dimethylsilandiyllovou vazebnou skupinu.

Příklady výše uvedených kovových komplexů, kde kov je titan, zirkonium nebo hafnium a výhodněji zirkonium nebo hafnium jsou tyto: bis (η -cyklopentadienyl)-zirkonium (η^4 -1,4-difenyl-1,3-butadien), bis(cyklopentadienyl)zirkonium (2,3-dimethyl-1,3-butadien), (bis- η^5 -cyklopentadienyl)-zirkonium η^4 -1,4-ditolyl-1,3-butadien, bis(η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -2,4-hexadien, bis (η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -3-methyl-1,3-pentadien, bis(η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1-fenyl-1,3-pentadien, bis(pentamethyl- η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1,4-difenyl-1,3-butadien,



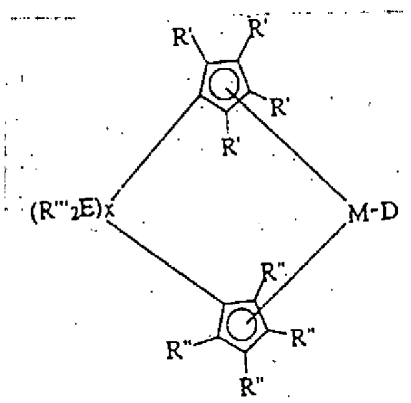
bis(pentamethyl η^5 -cyklo-pentadienyl)-zirkonium η^4 -1,4-dibenzyl-1,3-butadien,
 bis(pentamethyl- η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -hexadien, bis(pentamethyl- η^5 -
 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -3-methyl-1,3-pentadien, bis(ethyltetramethyl- η^5 -
 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1,4-difenyl-1,3-butadien, bis(ethyltetramethyl- η^5 -
 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1,4-dibenzyl-1,3-butadien, bis(ethyltetramethyl- η^5 -
 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -2,4-hexadien, bis(ethyltetramethyl- η^5 -
 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -3-methyl-1,3-pentadien, (pentamethyl- η^5 -cyklopentadienyl),
 (η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1,4-dibenzyl-1,3-butadien, (η^5 -cyklopentadienyl)-
 zirkonium η^4 -2,4-hexadien, bis(t-butyl- η^5 -cyklopentadienyl)-1,2-zirkonium η^4 -1,4-difenyl-
 -1,3-butadien, bis(t-butyl- η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1,4-dibenzyl-1,3-butadien, bis(t-
 -butyltetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)-zirkonium η^4 -2,4-hexadien, η^5 -cyklopentadienyl,
 (tetramethyl- η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -3-methyl-1,3-pentadien, bis(pentamethyl- η^5 -
 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1,4-difenyl-1,3-butadien, bis(pentamethyl- η^5 -
 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1-fenyl-1,3-pentadien, bis(tetramethyl- η^5 -
 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -3-methyl-1,3-pentadien, bis(methyl- η^5 -
 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1,4-difenyl-1,3-butadien, bis(η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium
 η^4 -1,4-dibenzyl-1,3-butadien, bis(trimethylsilyl- η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -2,4-
 -hexadien, bis(trimethylsilyl- η^5 -cyklopentadienyl)-zirkonium η^4 -3-methyl-1,3-pentadien, (η^5 -
 -cyklopentadienyl) (trimethylsilyl- η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1,4-difenyl-1,3-butadien,
 (η^5 -cyklopentadienyl)(trimethylsilyl- η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -1,4-dibenzyl 1,3-
 -butadien, (trimethylsilyl- η^5 -cyklopentadienyl)-(pentamethyl- η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium
 η^4 -2,4-hexadien, bis(benzyl- η^5 -cyklopentadienyl)zirkonium η^4 -3-methyl-1,3-pentadien,
 bis(η^5 -indenyl)-zirkonium η^4 -1,4-difenyl-1,3-butadien, bis(η^5 -indenyl)zirkonium η^4 -1,4-
 -dibenzyl-1,3-butadien, bis(η^5 -indenyl)zirkonium η^4 -2,4-hexadien, bis(η^5 -indenyl)zirkonium
 η^4 -3-methyl-1,3-pentadien, bis(η^5 -fluorenyl)zirkonium η^4 -1,4-difenyl-1,3-
 -butadien, (pentamethylcyklopentadienyl)(η^5 -fluorenyl)zirkonium η^4 -1-fenyl-1,3-pentadien,
 bis(η^5 -fluorenyl)zirkonium η^4 -1,4-dibenzyl-1,3-butadien, bis(η^5 -fluorenyl)-zirkonium η^4 -
 -2,4-hexadien, a bis(η^5 -fluorenyl)zirkonium η^4 -3-methyl-1,3-pentadien.

Velmi výhodné bis-cyklopentadienylové sloučeniny vzorce A zahrnují ty, které mají
 jednu nebo více skupin s můstkem spojených s cyklopentadienylovou skupinou. Preferované

skupiny s můstkem jsou ty, které mají vzorec $(ER''')_x$, kde E je uhlík, křemík nebo germanium, R''' je, kdekoli se vyskytuje, vodík nebo skupina vybraná ze silylu, uhlovodíkového zbytku, hydrokarboxyoxidu a kombinací předešlých a dvě R''' skupiny dohromady tvoří kruhový systém, kde zmiňovaný R''' má více než 30 uhlíkových nebo křemíkových atomů a x je celé číslo od 1 do 8. Výhodně je R''' , kdykoli se vyskytuje, methyl, benzyl, ter-butyl nebo fenyl.

Příklady předchozích přemostěných pentadienylů obsahují komplexy a sloučeniny

odpovídající vzorci B:

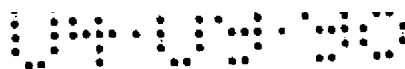


(B)

kde:

M, D, E, R''' a x jsou definovány výše a R' a R'' jsou ve všech případech nezávisle selektovány ze skupiny obsahující vodík, uhlovodíkový zbytek, silyl, germyl, kyano, halo a jejich kombinace, zmíněné R' a R'' mají každý až do 20 nevodíkových atomů nebo sousední R' skupiny a/nebo sousední R'' skupiny /kde R' a R'' nejsou vodík, halo nebo kyano/ společně tvoří dvojmocný derivát /například hydrokarbadiyl, siladiyl nebo germadiylovou skupinu/ nebo jeden R' a jeden R'' společně /kde R' a R'' skupiny nejsou vodík, halo nebo kyano/ tvoří dvojmocný radikál / například hydrokarbadiyl, germadiyl nebo siladiylovou skupinu spojenou s dvěma cyklopentadienylovými skupinami/.

Takové přemostěné struktury jsou obzvláště vhodné pro přípravu polymerů, které mají stereoregulovanou molekulární strukturu. Při těchto vlastnostech je dána přednost tomu, aby byl komplex nesymetrický nebo měl chirální, stereorigidní strukturu. Příklady prvního typu jsou sloučeniny mající delokalizované systémy s π -vazbou jako třeba jednu cyklopentadienylovou skupinu a jednu fluorenylovou skupinu. Podobné systémy založené na Ti (IV) nebo Zr(IV) byly popsány při přípravě syndiotaktických polymerů olefinu v: Ewen a



kol., *J. Am. Chem. Soc.* 110, 6255-6256 (1980). Příklady chirální struktury zahrnují bis-indenylové komplexy. Podobné systémy založené na Ti(IV) nebo Zr(IV) byly popsány při přípravě isotaktických polymerů olefinu v: Wild a kol., *J. Organomet. Chem.* 232,233-47, (1982).

Exemplárně přemostěné cyklopentadienylové složky v komplexech vzorce (B) jsou: dimethylsilanediyl-bis(2-methyl-4-(1-naftyl)-1-indenyl)zirkonium (-1,4-difenyl-1,3-butadien), 1,2-ethanediyl-bis(2-methyl-4-(1-fenyl)-1-indenyl)zirkonium (-1,4-difenyl-1,3-butadien), 1,2-ethanediyl-bis(2-methyl-4-(1-naftyl)-1-indenyl)zirkonium (-1,4-difenyl-1,3-butadien), /1,2-ethanediylbis(1-indenyl)/zirkonium (-1,4-difenyl-1,3-butadien), /1,2-ethanediylbis(1-tetrahydroindenyl)/-zirkonium (1,4-difenyl-1,3-butadien), /1,2-ethanediylbis(1-indenyl)/hafnium (1,4-difenyl-1,3-butadien), a /2,2-propanediyl(9-fluorenyl)-cyklopentadienyl/zirkonium (1,4-difenyl-1,3-butadien).

Obecně tento způsob zahrnuje kombinaci příslušných reaktantů, výhodně v roztoku při míchání a zahřívání nad okolní teplotu (25° C). Je žádoucí získání a čištění meziproductů za působení několikanásobných reakčních kroků. Způsob je výhodně proveden v inertním, neinterferujícím rozpouštědle o teplotě od -10°C do 120°C.

Vhodné inertní, neinterferující rozpouštědla pro přípravu komplexů jsou alifatické a aromatické uhlovodíky a halogenuhlovodíky, etery a cyklické etery. Příklady zahrnují uhlovodíky s přímým nebo rozvětveným řetězcem jako je isobutan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan, a jejich směsi; cyklické a alicyklické uhlovodíky jako je cyklohexan, cykloheptan, methylcyklohexan, methylcykloheptan a jejich směsi. Aromatické a uhlovodíkem substituované aromatické sloučeniny jako je benzen, toluen, xylen a podobně, C₁₋₄ dialkyletery, C₁₋₄ dialkyl eterové deriváty (poly)alkylenových glykolů a tetrahydrofuran. Směsi předchozího seznamu vhodných rozpouštědel jsou také vhodné.

Proces znovuoobnovení zahrnuje separaci výsledných meziproductů a zabránění těkavosti reakčního média. Může být zařazena extrakce do sekundárního rozpouštědla. Pokud je žádaným produktem nerozpustná sraženina, můžeme použít filtraci nebo jiné separační techniky.



Komplexy jsou katalyticky aktivizovány kombinací jednoho nebo více aktivních kokatalyzátorů, vhodnými katalyzačními kokatalyzátory jsou polymerní nebo oligomerní alumoxany, zvláště methylalumoxan, methylalumoxan modifikovaný triisobutylalumiem, nebo diisobutylalumoxan; silná Lewisova kyselina (termín "silná Lewisova kyselina", jak je užitá zde, je definována jako sloučeniny skupiny 13 substituované trihydrokarbylem, zvláště trihydrokarbylalumiem nebo trihydrokarbylboronové sloučeniny a jejich halogenované deriváty, mající od 1 do 10 uhlíků v každé skupině s uhlovodíkovým zbytkem nebo halogenované skupině s uhlovodíkovým zbytkem, nejlépe pak tris(pentafluorofenyl)boranu); amin, fosfin, alifatický alkohol a merkaptanové produkty adice nebo halogenované tri (C_{1-10} hydrokarbyl)boronové sloučeniny; zvláště takové adukty perfluorinované tri(aryl)boronové sloučeniny; nepolymerní, iontové, kompatibilní nekoordinující aktivující sloučeniny (včetně užití takových sloučenin v podmínkách oxidace); většina elektrolýzy (detailněji vysvětleno později); a kombinace uvedených aktivačních kokatalyzátorů a technik. Uvedené aktivační kokatalyzátory a aktivační techniky byly již dříve předvedeny s ohledem na různé kovové komplexy v následujících referencích:

EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,094,802, EP-A-468,651, EP-A-520,732 a WO93/23412.

Katalyzátory mohou být použity k polymerizaci ethylenově a/nebo acetylenově nenasyčenými monomery, které mají od 2 do 20 uhlíkových atomů buď samotných, nebo v kombinaci. Preferované monomery zahrnují C_{2-10} α -olefiny, zvláště ethylen, propylen, isobutylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten a jejich směsi. Ostatní preferované monomery zahrnují vinylcyklohexen, vinylcyklohexan, styren, C_{1-4} alkylově substituovaný styren, tetrafluorethylen, vinylbenzocyklobutan, ethylidenenorbornen, piperylen, 1,4-hexadien, methyl-1,4-hexadien a 7-methyl-1,6-oktadien.

Pokud jsou uvedené přemostěné cyklopentadienylové polymerizační katalyzátory použity k polymerizaci prochirálních olefinů, jsou dosažitelné syndiotaktické nebo isotaktické polymery. Zde použitý termín "syndiotaktický" označuje polymery, které mají stereopravidelnou strukturu více než z 50 %, výhodně více než 75 % syndiotaktické kyseliny hroznové, jak je stanoveno ^{13}C nukleárním magnetickým rezonančním spektroskopem. Naopak termín "isotaktický" označuje polymery, které mají stereopravidelnou strukturu více než z 50 %, výhodně více než 75 % isotaktické kyseliny hroznové, jak je stanoveno ^{13}C



nukleárním magnetickým spektroskopem. Takové polymery mohou být užitečně zapojeny při přípravě částí a objektů, které mají extrémně velkou rezistenci k deformaci vzhledem k účinku teploty přes moldingovou kompresi, "injection molding" nebo v jiných podobných technikách.

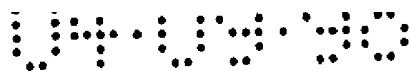
PŘÍKLADY PROVEDENÍ VYNÁLEZU

Následující příklady mají popsat vynález, jsou proto provedeny tak, aby jej následně ilustrovaly a nebyly tedy pojaty limitujícím způsobem. Pokud není uvedeno jinak, všechny části a procenta jsou vyjádřena na hmotnostním základě.

Příklad 1: Příprava 1,2-ethanediylbis (η^5 -indenyl)zirkonium (1,4-difenyl- η^4 -butadien)

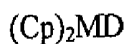
V inertní atmosféře speciální skřínky, 377 mg (1,00 mmol) Zr Cl_4 , 106 mg (1,00 mmol) 1,4-difenyl-1,3-butadienu bylo sloučeno v 60 ml tetrahydrofuranu (THF). Do míchaného roztoku bylo přidáno 0,80 ml (2,00 mmol) 2,5 M n-butyl lithia ve směsi hexanů. Roztok se mění od bezbarvého k jasně oranžovému. Po dvou minutách bylo přidáno 520 mg (1,00 mmol) /1,2-ethylenu bis (indenid)/(MgCl_2) $_2$ (THF) $_2$. Roztok se okamžitě zbarví tmavě červeně. Po zamíchání ve 25° C po 3 hodiny jsou za sníženého tlaku odvedeny prchavé látky. Zbytek červené pasty je rozmělněn se směsí hexanů a třikrát vyluhován s 60 ml toluenu. Extrakt je filtrován a sloučen s filtrátem hexanů a prchavé látky jsou za sníženého tlaku odvedeny. Pevný zbytek je zředěn 2 ml tetramethylsiloxanu, který byl je pak oddělen od pevného zbytku. Další sušení za sníženého tlaku poskytlo 286 mg červené tuhé látky.

^1H NMR analýza ukázala, že racemické /1,2-ethylenebis(indenyl)/zirkonium (1,4-difenyl-1,3-butadien) bylo hlavním produktem. Přeměna na dichlorid přidáním koncentrované HCl dala 63 procent racemického /1,2-ethylenebis(indenyl)/ dichloridu zirkonia a 37 procent mesoisomeru jako produktů obsahujících pouze identifikovatelný indenyl.



PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy kovových komplexů obsahujících dvě cyklopentadienylové skupiny nebo substituované cyklopentadienylové skupiny, vyznačující se tím, že uvedený komplex odpovídá vzorci:



kde:

M je titan, zirkonium nebo hafnium v +2 nebo +4 běžném oxidačním stupni;

Cp nezávisle na výskytu je substituovaná nebo nesubstituovaná cyklopentadienová skupina svázaná přes delokalizované π -elektrony ke kovu, kde zmíněná substituovaná cyklopentadienová skupina je substituovaná s 1-5 substituenty nezávisle vybranými ze skupiny obsahující uhlovodíkový zbytek, silyl, germyl, halo, kyano, hydrokarbyloxy, siloxy a jejich směsi, kde zmíněné substituenty mají více než 20 nevodíkových atomů nebo výhodně dva takové substituenty (kromě kyano a halo), které způsobují, že Cp má spojenou vícenásobnou kruhovou strukturu nebo dohromady tvoří jednu nebo dvě spojené složky, které tyto dvě Cp skupiny spojují;

D je stabilní konjugovaný dienový ligand, výhodně substituovaný s jedním nebo více skupinami s uhlovodíkovým zbytkem, silylovými skupinami, hydrokarbilsilylovými skupinami nebo s jejich směsí, zmíněný D má od 4 do 40 nevodíkových atomů a je vázán k M přes vazbu obsahující delokalizované π -elektrony, kde M je v +2 běžném oxidačním stupni a tvoří dvě σ -vazby s M, kde M je v +4 běžném oxidačním stupni,

kde zmíněný způsob zahrnuje kontaktování v jakémkoliv pořadí:

a) kovové soli skupiny 4 odpovídající vzorci $\text{M}'\text{X}_3$ nebo $\text{M}''\text{X}_4$ nebo produktu adice Lewisovy báze,

b) konjugovaný dien, D' ,



- c) redukční činidlo, a
- d) sloučenina tohoto vzorce: CpM^* nebo $(\text{Cp-Cp})\text{M}^*_n$, kde,
- M^* je titan, zirkonium nebo hafnium v +3 běžném oxidačním stupni;
- M'' je titan, zirkonium nebo hafnium v +4 běžném oxidačním stupni;
- X je halid, C_{1-6} hydrokarbyloxy nebo $\text{di}(\text{C}_{1-6}$ hydrokarbyl)amidová skupina;
- D' je nekoordinovaný dien, který má stejné množství uhlíku jako D a stejný substituční vzorec jako D ;

M^* je kovový kation skupiny 1 nebo 2, kation Grignardova činidla nebo tri (C_{1-4} hydrokarbyl)silylová skupina; a

n je 1 pokud M^* je kovový kation skupiny 2 a n je 2 pokud M^* je kovový kation skupiny 1, Grignardovo redukční činidlo nebo trihydrokarbilsilylová skupina za předpokladu, že činidla a) a d) nejsou vzájemně v kontaktu za současné nepřítomnosti činidla c).

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že kovovou solí skupiny 4 je kovový chlorid skupiny 4 produktu adice Lewisovy báze.

3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že kovovou solí skupiny 4 je ZrCl_4 , $\text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$, HfCl_4 nebo $\text{HfCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$.

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že dien je 1,3-pentadien; 1,4-difenyl-1,3-butadien, 1-fenyl-1,3-pentadien, 1,4-dibenzyl-1,3-butadien, 2,4-hexadien, 3-methyl-1,3-pentadien, 1,4-ditolyl-1,3-butadien, 1,4-bis-(trimethylsilyl)-1,3-butadien, 2,3-dimethyl-1,3-butadien, nebo isopren.

5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že redukční činidlo je alkalický kov nebo kov alkalických zemin, C_{1-6} alkylolithium, směs $\text{tri}(\text{C}_{1-6}$ alkyl)aluminum nebo Grignardovo činidlo.

6. Způsob podle nároku 5 vyznačující se tím, že redukční činidlo je n -butyl lithium, n -butyl MgCl nebo $\text{Al}(\text{Et})_3$.