

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1998-2294**
(22) Přihlášeno: **30.01.1997**
(30) Právo přednosti: **30.01.1996 FI 1996/960437**
(40) Zveřejněno: **16.12.1998**
(Věstník č. 12/1998)
(47) Uděleno: **23.01.2007**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **28.02.2007**
(Věstník č. 9/2007)
(86) PCT číslo: **PCT/FI1997/000049**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1997/028170**

(11) Číslo dokumentu:

297 674

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 96/00243; WO 94/28034; EP 485822; EP 584609; US 5166216.

(73) Majitel patentu:

Borealis Technology Oy, Porvoo, FI

(72) Původce:

Leino Reko, Turku, FI
Luttikhedde Hendrik, Nousiainen, FI
Wilen Carl-Erik, Turku, FI
Näsman Jan, Turku, FI

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS Praha a.s., Jivenská 1273/1, Praha 4,
14021

(54) Název vynálezu:

**Katalyzátorový prekurzor pro olefinické
polymerační katalytické systémy a způsoby
jejich přípravy**

(57) Anotace:

Katalytický prekurzor, v němž byla provedena alkoxy nebo siloxy substituce v poloze 2 pětičlenného kruhu indenylové sloučeniny. Tím se získá metallocenová sloučenina, v níž je kyslíkový atom přímo vázán k poloze 2 pentahaptoindenylové části. Tyto katalyzátorové prekurzory mohou být použity jako složky pro olefinové polymerační katalyzátory.

CZ 297674 B6

Katalyzátorový prekurzor pro olefinické polymerační katalytické systémy a způsoby jejich přípravy

5 Oblast techniky

Vynález se týká nových metallocenových katalytických systémů pro homopolymeraci a kopolymeraci olefinů, zejména propyleny, ethyleny a vyšších alfa-olefinů za přítomnosti kokatalyzátorů, jako je methylaluminoxan (MAO). Zejména se vynález týká metallocenů s heteroatomem
10 substituovaným indenylovými ligandy a ligandy indenylových derivátů, způsobu jejich přípravy a jejich použití při polymeraci olefinů, zejména propyleny a ethyleny.

Dosavadní stav techniky

15 Chirální C_2 symetrické bis(indenyl) ansa-metalloceny jsou prekurzory vysoce aktivních katalyzátorů pro stereoselektivní polymeraci alfa-olefinů. Charakteristické vlastnosti těchto systémů se liší, obměny spočívají v různých velikostech a polohách substituentů. Například dimethylsilylenem přemostěným 2,2-dimethyl-4,4-diaryl substituované bis(indenyl) zirkonoceny vyvinuté
20 Britzingerem a jeho spolupracovníky (Organometallics 1994, 13, 964) a Spaleckem a kol. (Organometallics, 1994, 13, 954) produkují izotaktické polypropyleny s katalytickými aktivitami a polymerními vlastnostmi srovnatelné s těmi, jež se získávají s heterogenními Ziegler-Nattovými katalyzátory.

25 Oblast elektronicky alternujících bis(indenyl) metallocenů je dosud poměrně neprozkoumaná. Dříve již bylo uveřejněno, že halogenové nebo alkoxylové substituce v šestičlenných kruzích indenů snižují aktivitu katalytického systému a molekulovou hmotnost produkovaného polymeru (Consiglio a kol., Organometallics 1990, 9, 3098, Collins a kol., Organometallics 1992, 11, 2115). Bis(indenyl) zirkonoceny s 2-amino funkcionalizovanými ligandy byly uvedeny nedávno
30 několika skupinami (Luttikhedde a kol. Organometallics, 1996, 15, 3092, Plenio a Burth, J. Organomet. Chem. 1996, 519, 269, Brintzinger a kol., J. Organomet. Chem. 1996, 520, 63). Tyto přemostěné komplexy prokazují poněkud nižší katalytickou aktivitu v porovnání s jejich nesubstituovanými bis(indenyl) zirkonocenovými analogy.

35 Podstata vynálezu

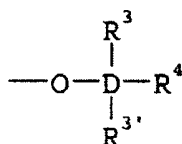
Tento vynález se týká nových metallocenových komplexů (I) s kyslíkovým atomem připojeným přímo do polohy 2 pentahapto indenylové části, např. racemických/ethylenbis(2-(terc.butyl-
40 dimethylsilyloxy)indenyl)/zirkonium dichloridů a jejich aplikace při polymeracích olefinů. Tyto komplexy (I) ve spojení s MAO nebo jinými aktivátory, tvoří vysoce aktivní katalytické systémy pro homo- a kopolymeraci olefinů. Například I/MAO katalytické systémy polymerují propylen na vysoce isotaktický polypropylen. Propylenové a ethylenové polymerační aktivity těchto (I)/MAO systémů přesahují takové konvenční ansametallocen/MAO katalytické systémy, jako je
45 dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkonium dichlorid/MAO, za podobných polymeračních podmínek. Tyto nové katalytické systémy jsou velmi stabilní a udržují si svou vysokou aktivitu při výjimečně nízkých poměrech $[Al]/[Zr]$.

Podle tohoto vynálezu se získává nový katalytický prekurzor, v němž byla provedena siloxylová
50 substituce v poloze 2 pětičlenného kruhu sloučeniny indenylového typu. Tím je umožněno získat metallocenové sloučeniny, kde je kyslíkový atom připojen přímo v poloze 2 penta-hapto indenyl-
lové části.

Katalyzátorový prekurzor podle tohoto vynálezu se tedy týká indenylové sloučeniny mající obec-
55 ný vzorec I:



5 kde: každý IndY je stejný nebo odlišný a je jedním z mono– nebo polysubstituovaného, kondenzovaného nebo nekondenzovaného, homocyklický nebo heterocyklický indenylového ligandu, dihydroindenylového ligandu nebo tetrahydroindenylového ligandu, kterýžto ligand je substituován v poloze 2– své indenylové struktury skupinou Y, přičemž skupina Y je skupina obecného vzorce II:



(II),

10

kde D je buď křemík nebo germanium, R^3 , $\text{R}^{3'}$ a R^4 jsou stejné nebo odlišné a jedná se buď o vodíkový atom, C_1 až C_{10} hydrokarbylový zbytek nebo C_1 až C_{10} hydrokarbyloxylový zbytek nebo alespoň dva z R^3 , $\text{R}^{3'}$ a R^4 tvoří dohromady C_2 až C_{20} cyklickou strukturu; M je přechodný kov ze skupiny 4 periodické tabulky a je vázán k ligandu IndY v alespoň η_5 vazebném modu, každé R je stejné nebo odlišné a jedná se o vodíkový atom, atom halogenu, C_1 až C_{10} hydrokarbylový zbytek, C_1 až C_{10} hydrokarbyloxylový zbytek, tri–hydrokarbylsilylová skupina nebo dvě R tvoří dohromady C_2 až C_{20} cyklickou strukturu; B je můstkový atom nebo skupina mezi dvěma IndY ligandy nebo mezi IndY ligandem a přechodným kovem M; o je 0 nebo 1 a B je můstkový atom nebo skupina mezi dvěma IndY ligandy.

20

Pod pojmem mono– nebo polysubstituovaný se rozumí, že kromě uvedeného substituentu Y, mohou být popřípadě jiné substituenty v kruzích u uvedeného ligandu IndY.

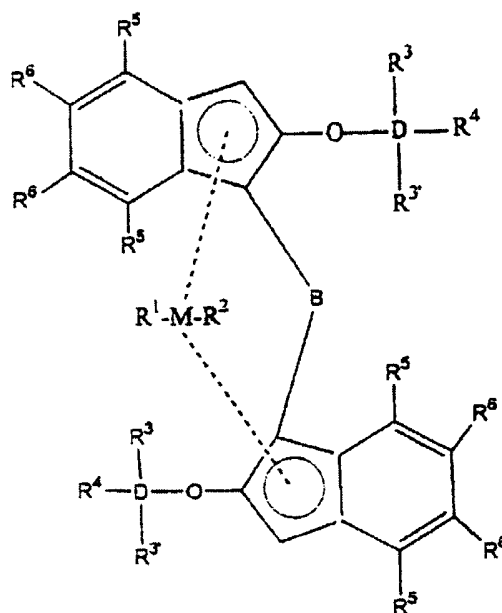
25

Kondenzovaný nebo nekondenzovaný znamená, že jakýkoli kruh v uvedeném ligandu IndY může být kondenzovaný nebo nekondenzovaný, tj. má alespoň dva atomy společné s alespoň jedním dalším kruhem.

30

Pojem homo– a heterocyklický znamená, že jakýkoli kruh uvedeného ligandu IndY může mít pouze uhlíkové atomy v kruhu (homo– nebo izocyklický) nebo mohou mít jiné atomy v kruhu než je uhlík (heterocyklický).

Modifikovaná indenylová sloučenina podle vzorce I má následující obecný vzorec III:



(III),

kde: M je kov vybraný ze skupiny, kterou tvoří zirkonium, titan a hafnium,

5 D je prvek vybraný ze skupiny, kterou tvoří křemík (Si) a germanium (Ge),

B obsahuje alespoň jeden člen ze skupiny, tvořené $-(CH_2)_n-$, $Si(R_3)_2-$ nebo $Ge(R_3)_2-$, kde $n = 1$ až 8,

10 R^1 a R^2 jsou stejné nebo odlišné skupiny vybrané ze skupiny kterou tvoří atom vodíku, C_1-C_{10} alkylová skupina, C_1-C_{10} alkoxylová skupina, C_6-C_{10} arylová skupina, C_6-C_{10} aryloxy skupina, C_2-C_{10} alkenylová skupina, C_2-C_{10} arylalkylová skupina, C_2-C_{10} alkylarylová skupina, C_8-C_{40} arylalkenylová skupina nebo halogenový atom, s výhodou C_1-C_{10} alkylová skupina a/nebo halogenový atom, R^3 , R^3-R^6 jsou stejné nebo odlišné skupiny vybrané ze skupiny, kterou tvoří

15 vodík, C_1-C_{10} alkylová skupina, C_1-C_{10} alkoxy skupina, C_6-C_{10} arylová skupina, C_6-C_{10} aryloxy skupina, C_2-C_{10} alkenylová skupina, C_2-C_{10} arylalkylová skupina, C_2-C_{10} alkylarylová skupina, C_8-C_{10} arylalkenylová skupina a halogenový atom, R^3 , R^3 a R^4 skupiny mohou být také navzájem spojeny do tvaru kruhové struktury.

20 S výhodou je M_1 zirkonium.

R^1 a R^2 jsou s výhodou stejné a nejvýhodněji to jsou halogenové atomy, například atomy chloru.

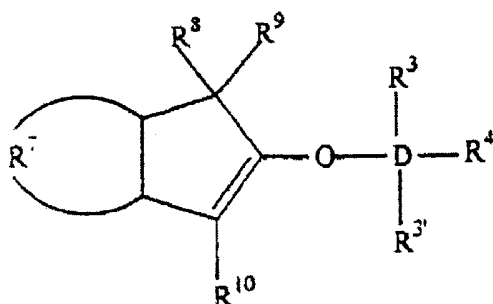
R^3 je s výhodou C_1-C_{10} alkylová nebo arylová skupina a nejvýhodněji je to methylová skupina.

25 R^4 je s výhodou C_1-C_{10} alkylová nebo arylová skupina, například terc.butylová skupina, t-hexylová skupina nebo cyklohexylová skupina.

Nejvýhodněji D je Si, B je $-CH_2CH_2-$, $R^1=R^2$ a je chlor, R^3 je CH_3 a R^5-R^6 je aromatický nebo kondenzovaný aromatický nebo alkyl nebo vodík.

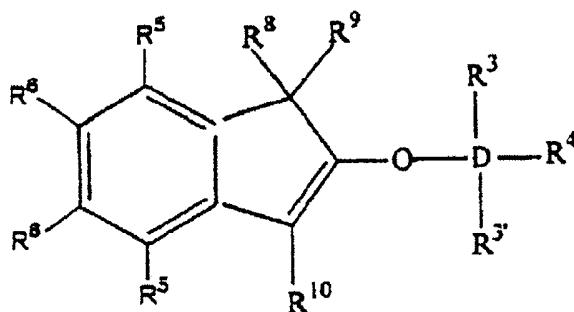
30

Tento vynález se také týká 2-trihydrokarbylových a 2-trihydrokarbyloxysiloxyindenových a germyloxyindenových sloučenin obecného vzorce IV:

(IV)_t

- kde: D je křemík nebo germanium, R^3 , $R^{3'}$ a R^4 jsou stejné nebo se liší, a jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří vodíkový atom, C_1 – C_{10} hydrokarbylová skupina nebo C_1 – C_{10} hydrokarbyloxy skupina, nebo alespoň dva z R^3 , $R^{3'}$ a R^4 tvoří dohromady C_2 – C_{20} kruhovou strukturu, R^7 je indenyl nebo tetrahydroindenyl, R^8 , R^9 a R^{10} jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří atom vodíku, C_1 – C_{10} hydrokarbylová skupina, C_1 – C_{10} hydrokarbyloxylová, tri- C_1 – C_{10} hydrokarbyl silylová skupina a tri- C_1 – C_{10} hydrokarbyloxy silylová skupina, nebo může být jeden z R^8 a R^9 můstkový atom nebo skupina B k cyklopentadienové, fluorenylové nebo indenylové skupině za podmínky, že když R^7 tvoří nesubstituovaný benzenový kruh, tak D je křemík, R^3 , $R^{3'}$ a R^4 jsou methylové skupiny, R^8 a R^{10} jsou vodíkové atomy, R^9 není vodíkový atom.

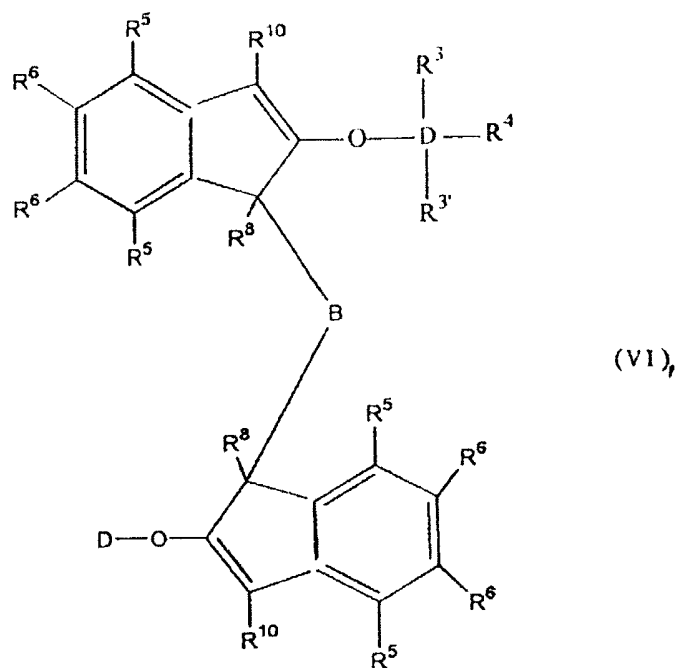
S výhodou mohou mít obecný vzorec V:

(V)_t

15

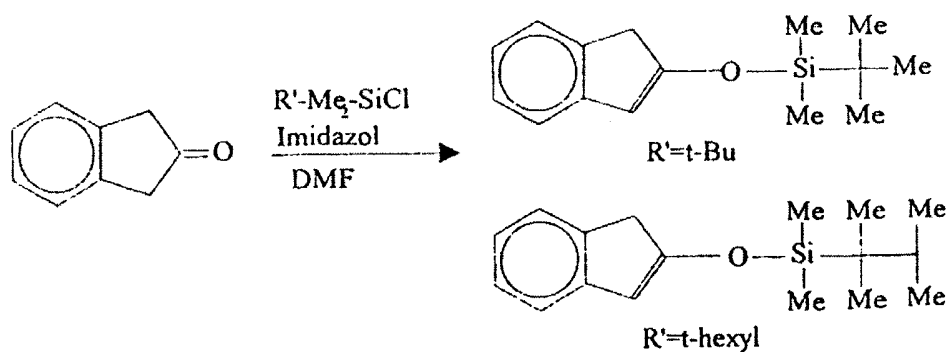
kde: R^3 , R^3 – R^6 jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří atom vodíku, C_1 – C_{10} alkylová skupina,

- C_1 – C_{10} alkoxylová skupina, C_6 – C_{10} arylová skupina, C_2 – C_{10} alkenylová skupina, C_7 – C_{22} arylalkylová skupina, C_7 – C_{22} alkylarylová skupina, C_8 – C_{23} arylalkenylová skupina nebo halogenový atom, nebo alespoň dva z R^3 , $R^{3'}$ a R^4 tvoří dohromady C_2 – C_{10} kruhovou strukturu, a R^8 , R^9 a R^{10} jsou stejné jak je výše uvedeno, alternativně, nebo obecného vzorce VI:



5 kde: R^3 , $R^{3'}$, R^4 – R^6 , R^8 , R^{10} a D jsou stejné jako je uvedeno výše, a B je můstek ze skupiny, kterou tvoří $-(CH_2)_n-$, SiR^3_2- nebo GeR^3_2- , kde n je 1–8 a R^3 je stejné jako je uvedeno výše. D je s výhodou Si.

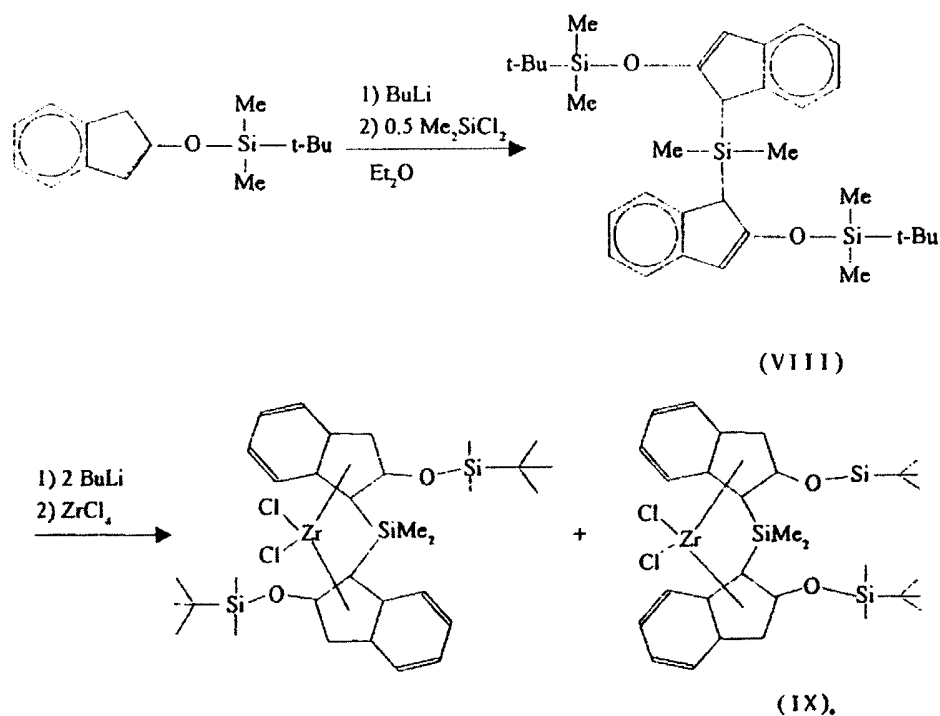
10 Katalytické sloučeniny podle tohoto vynálezu mohou být připraveny z 2-indanonu. Tato sloučenina může být podrobena reakci ve vhodném rozpouštědle se zásaditou látkou a chlorsilanem za vzniku 2-siloxyindenu s výtěžkem 80 %. Vhodným rozpouštědlem je například dimethylformamid (DMF) a tetrahydrofuran (THF). Vhodnými zásaditými látkami jsou například imidazol, triethylamin (TEA) a 1,9-diazabicyklo/5.4.0/undec-7-en. Vhodnými chlorsilany jsou například terc.butyldimethylchlorsilan, t-hexyldimethylchlorsilan a cyklohexyldimethylchlorsilan. Reakce probíhají podle následujícího reakčního schéma VII:



15

20 Podle jednoho z provedení tohoto vynálezu reaguje 2-(terc.butyldimethylsilyloxy)inden nejprve s butyllithiem a pak s dimethyldichlorsilanem (Me_2SiCl_2) za vzniku dimethylsilylbis(2-terc.-butyldimethylsilyloxy)indenyl)silanu. Butyllithium může být nahrazeno methyllithiem, hydridem sodným nebo hydridem draselným. Podobně může být dimethyldichlorsilan nahrazen jakýmkoli dialkyl nebo diarylsilanem. Křemík může být nahrazen germaniem.

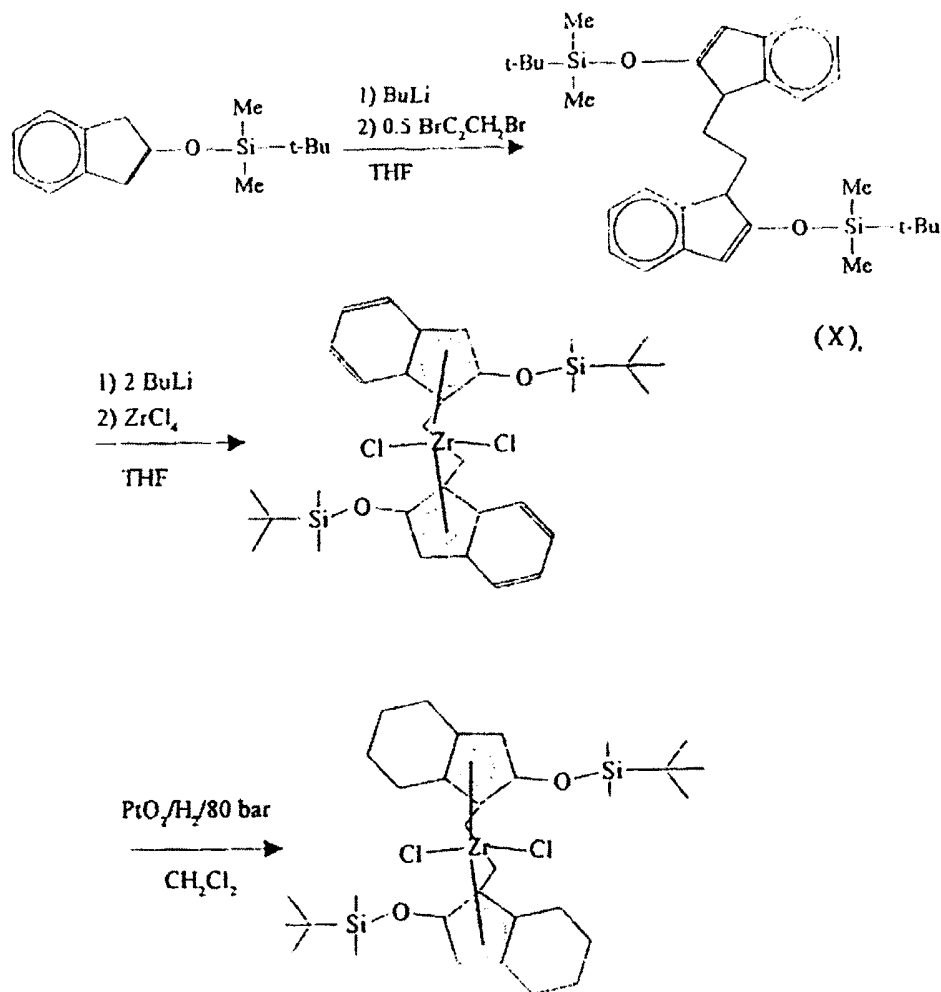
Dimethylsilylbis(2-terc.butyldimethylsilyloxy)indenyl)silan může být podroben reakci s butyllithiem, čímž se získá odpovídající bislithná sůl. Tento produkt může reagovat s hydridem zirkoničitým, přičemž se získá /dimethylsilylbis(2-terc.butyldimethylsilyloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid jako směs racemických a meso diastereoizomerů. Butyllithium může být nahrazeno tak, jak již bylo uvedeno. Chlorid zirkoničitý může být nahrazen chloridem titaničitým nebo chloridem hafničitým, přičemž se získají odpovídající komplexy titanu a hafnia. Reakce probíhají podle následujících reakčních schémat VIII a IX:



10

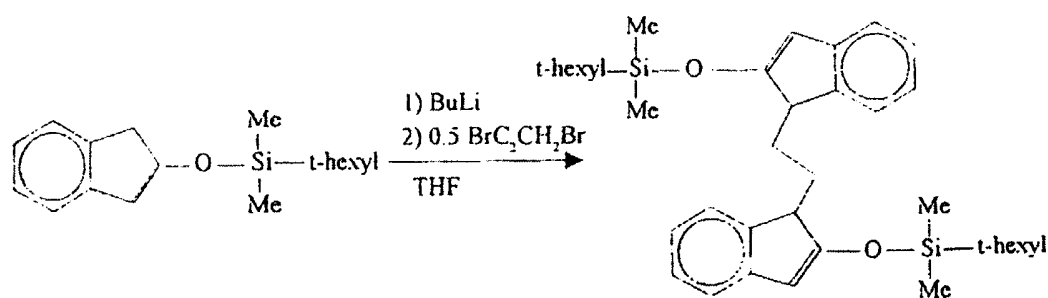
Podle jiného provedení tohoto vynálezu 2-(terc.butyldimethylsilyloxy)inden reaguje nejprve s butyllithiem a pak s dibromethanem za vzniku bis(2-(terc.butyldimethylsilyloxy)indenyl)-ethanu. Tato sloučenina může být podrobena reakci se dvěma ekvivalenty butyllithia, přičemž se získá odpovídající bislithná sůl. Ta může být podrobena reakci s chloridem zirkoničitým, přičemž se získá /ethylenbis(2-(terc.butyldimethylsilyloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid. Racemický diastereoizomer této posledně uvedené sloučeniny se tvoří ve velkém přebytku a snadno se separuje od meso izomeru frakční krystalizací. Katalytickou hydrogenací racemického /ethylenbis(2-(terc.-butyldimethylsilyloxy)indenyl)/zirkonium dichloridu se získá odpovídající tetrahydroindenylový komplex. Reakce probíhají podle následujícího reakčního schéma:

20

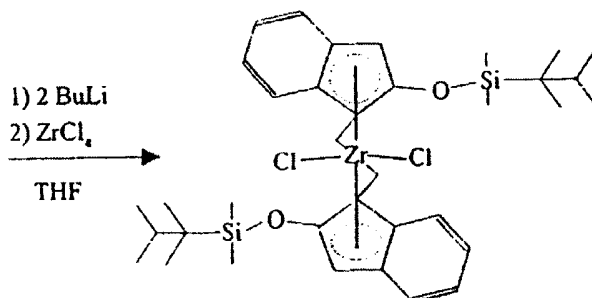


U výše uvedených reakcí může být butyllithium nahrazeno tak, jak již bylo uvedeno. Chlorid zirkoničitý může být nahrazen chloridem titaničitým nebo chloridem hafničitým, přičemž se získají odpovídající komplexy titanu a hafnia.

Podle dalšího jiného provedení tohoto vynálezu reaguje 2-(t-hexyldimethylsiloxy)inden nejprve s butyllithiem a pak s dibromethanem za vzniku bis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)ethanu. Tato sloučenina může být podrobena reakci se dvěma ekvivalenty butyllithia, přičemž se získá odpovídající bislithná sůl. Ta pak může reagovat s chloridem zirkoničitým, kdy se získá /ethylenbis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid. Jeho racemický diastereoizomer vzniká ve velkém přebytku a může být snadno separován od meso izomeru pomocí frakční krystalizace. Reakce probíhají podle následujícího reakčního schéma XI:



(XI).



Ve výše uvedených reakcích může být butyllithium nahrazeno tak, jak již bylo uvedeno. Chlorid zirkoničitý může být nahrazen chloridem titaničitým nebo chloridem hafničitým a získají se odpovídající komplexy titanu a hafnia. Hydrogenací /ethylenbis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)-indenyl)/zirkonium dichloridu se získá odpovídající tetrahydroindenylový komplex.

Ilustrativními, avšak nikoli omezujícími příklady sloučenin podle tohoto vynálezu jsou mj. 2-(terc.butyldimethylsiloxy)inden, 2-(t-hexyldimethylsiloxy)inden, 2-(cyklohexyldimethylsiloxy)inden, 2-(terc.butyldifenyloxy)inden, dimethylsilylbis(2-(terc.butyldimethylsiloxy)inden), difenyloxybis(2-(terc.butyldimethylsiloxy)inden), dimethylsilylbis(2-(terc.hexyldimethylsiloxy)inden), difenyloxybis(2-(terc.hexyldimethylsiloxy)inden), dimethylsilylbis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)inden), difenyloxybis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)inden), dimethylsilylbis(2-(terc.butyldifenyloxy)inden), difenyloxybis(2-(terc.butyldifenyloxy)inden), racemický a meso /dimethylsilylbis(2-(terc.butyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /difenyloxybis(2-(terc.butyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /dimethylsilylbis(2-(terc.hexyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /difenyloxybis(2-(terc.hexyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /dimethylsilylbis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /difenyloxybis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /dimethylsilylbis(2-(terc.butyldifenyloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /difenyloxybis(2-(terc.butyldifenyloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /dimethylsilylbis(2-(terc.butyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /difenyloxybis(2-(terc.butyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /dimethylsilylbis(2-(terc.hexyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /difenyloxybis(2-(terc.hexyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /dimethylsilylbis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /difenyloxybis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /dimethylsilylbis(2-(terc.butyldifenyloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, bis(2-terc.butyldimethylsiloxy)indenylethan, bis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)ethan, bis(2-(terc.butyldifenyloxy)indenyl)ethan, bis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)indenyl)ethan, /rac-ethylenbis(terc.butyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /ethylenbis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, race-

5 mický a meso ethylenbis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /ethylenbis(2-(terc.butyldifenylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid, /rac-ethylenbis(2-(terc.butyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, racemický a meso /ethylenbis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, race-
 10 mický a meso /ethylenbis(2-terc.butyldifenylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid, bis(2-(t-hexyldimethylsiloxy)indenyl)ethan a /rac-ethylenbis(2-t-hexyldimethylsiloxy)-indenyl)/zirkonium dichlorid. Lze použít titan nebo hafnium místo zirkonia v odpovídajících komplexech.

10 Metalocenové sloučeniny podle tohoto vynálezu mohou být použity jako složky katalyzátoru pro polymeraci nebo kopolymeraci olefinů. Tyto olefiny mohou být vybrány ze skupiny, kterou tvoří ethylen, propylen, buten, penten, hexen, hepten a okten nebo jejich směs. Zejména mohou být olefiny vybrány ze skupiny, kterou tvoří ethylen a propylen a jejich směsi nebo dohromady s alfa-olefiny.

15 Katalyzátory mohou být buď na nosiči nebo bez nosiče. Katalyzátory na nosiči se používají především u procesů prováděných v suspenzi nebo v plynné fázi. Nosičem může být jakýkoli nosič, který je znám pro metalocenové a jiné typy katalyzátorů. Výhodnými nosiči jsou oxid křemičitý a alumina.

20 Sloučeniny podle tohoto vynálezu mohou být použity ve spojení s aktivátorovými sloučeninami, což jsou organokovové sloučeniny nebo jakékoli jiné sloučeniny použité spolu s metalocenovými sloučeninami. Vhodnými kokatalyzátory jsou například alkylaluminové sloučeniny, alumin-oxany, methylaluminoxan nebo modifikovaný methylaluminoxan. Výhodným kokatalyzátorem je
 25 methylaluminoxan (MAO). Mezi jiné kokatalyzátory, které lze použít, patří Lewisovy kyseliny nebo prolinové kyseliny jako $(B(C_6F_5)_3)$ nebo $/PhNMe_2H/^1B(C_6F_5)_4$, jež generují kationtové metaloceny s kompatibilními nekoordinačními anionty za přítomnosti nebo za nepřítomnosti alkylaluminových sloučenin. Zejména jsou vhodnými aktivátory například alumoxanové slouče-
 30 niny obecného vzorce $R-(Al(R)-O)_m-AlR_2$, kde n je 1 až 40, m je 3 až 40 a R je C_1-C_8 alkylová skupina. S výhodou je R methylová skupina a výhodný aktivátor je methylalumoxan (MAO). Aktivátor může být aplikován podle způsobů, známých v dané oblasti techniky.

Dále budou uvedeny příklady, které mají blíže ilustrovat tento vynález, ale nijak neomezuji jeho obsah ani rozsah.

35

Příklady provedení vynálezu

40 Všechny operace se provádějí v argonové nebo dusíkové atmosféře za použití standardních způsobů podle Schlenka, vakuových způsobů nebo rukavicových skříní. Použitá rozpouštědla se před použitím suší a destilují pod argonovou atmosférou. Zaznamenávají se $^1H-$ a ^{13}C NMR spektra v roztoku $CDCl_3$ nebo CD_2Cl_2 za použití JEOL JNM-LA400 nebo Jeol JNM-A500 NMR spektrometru a jsou uváděny ve vztah vůči tetramethylsilanu (TMS) nebo reziduálním protonům deuterovaných rozpouštědel. Přímá elektronová hmotnostní spektra (EIMS) se získávají za
 45 pomoci Varian VG-7070E nebo Varian-8000 hmotnostního pomoci Varian VG-7070E nebo Varian-8000 hmotnostního spektrometru.

Příprava katalyzátoru

Příklad 1

2-(terc-butyldimethylsiloxy)inden

Roztok terc-butyldimethylchlorsilanu (248,69 g, 1,65 mol) a imidazolu (112,33 g, 1,65 mol) v DMF (900 ml) se podrobí reakci s 2-indanonem (198,24 g, 1,50 mol) a pak se míchá po celou noc za teploty místnosti. Reakční směs se pak podrobí působení vody (800 ml) a extrahuje se diethyletherem (3 x 400 ml). Spojené organické fáze se promyjí vodou (2 x 400 ml) a suší se nad síranem sodným. Rozpouštědla se odstraní za sníženého tlaku za získání oranžového oleje. Destilací za sníženého tlaku se získá 331,2 g (89,6 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako žlutého oleje (teplota varu 105 až 107 °C/0,1 mbar).

¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,19 – 7,07 (m, 3H); 6,97 (td, ³J = 7,3 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, 1H); 5,72 (dd, ⁴J = 1,9 Hz, 1,1 Hz, 1H); 3,24 (dd, ⁴J = 1,7 Hz, 1,1 Hz, 2H); 0,96 (s, 9H); 0,23 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 162,44; 145,14; 136,53; 126,44; 123,01; 122,39; 118,92; 106,58; 39,46; 25,59; 18,14; -4,68.

Příklad 2

2-(t-hexyldimethylsiloxy)inden

Roztok t-hexyldimethylchlorsilanu (100,0 g, 559,3 mmol) a imidazolu (38,08 g, 559,3 mmol) v DMF (350 ml) se podrobí reakci s 2-indanonem (67,40 g, 510,0 mmol) a pak se míchá po dobu dvou dnů za teploty místnosti. Reakční směs se pak podrobí působení vody (300 ml) a extrahuje se Et₂O (3 x 200 ml). Spojené organické fáze se promyjí vodou (2 x 200 ml) a suší se nad síranem sodným. Rozpouštědla se odpaří a získá se červený olej. Destilací za sníženého tlaku se získá 116,89 g (83,5 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako žlutého oleje (teplota varu 128 až 130 °C/0,4 mbar).

¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,24 – 7,10 (m, 3H); 7,00 (td, ³J = 7,3 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, 1H); 5,74 (d, ⁴J = 0,6 Hz, 1H); 3,28 (s, 2H); 1,70 (sept, ³J = 6,8 Hz, 1H); 0,93 (s, 6H); 0,92 (d, ³J = 6,8 Hz, 6H); 0,29 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 162,82; 145,71; 137,03; 126,86; 123,45; 122,73; 119,29; 106,92; 40,00; 34,49; 25,51; 20,51; 18,89; -2,26.

Příklad 3

2-(cyklohexyldimethylsiloxy)inden

Roztok cyklohexyldimethylchlorsilanu (84,62 g, 478,7 mmol) a imidazolu (32,59 g, 478,7 mmol) v DMF (300 ml) se podrobí reakci s 2-indanonem (57,62 g, 436,0 mmol). Reakční směs se míchá po celou noc za teploty místnosti, podrobí se působení vody (300 ml) a extrahuje se Et₂O (3 x 200 ml). Spojené organické fáze se promyjí vodou (3 x 300 ml) a suší se nad síranem sodným. Rozpouštědla se odstraní a získá se oranžový olej. Destilací za sníženého tlaku se získá 81,67 g (68,8 %) sloučeniny, uvedené v titulu jako žluté oleje (teplota varu 140 až 142 °C/0,2 mbar).

¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,25 – 7,11 (m, 3H); 7,01 (td, ³J = 7,3 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, 1H); 5,76 (d, ⁴J = 0,7 Hz, 1H); 3,29 (s, 2H); 1,77 – 1,74 (m, 5H); 1,27 – 1,13 (m, 5H); 0,90 (m, 1H); 0,24 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 162,44; 145,24; 136,60; 126,47; 123,07; 122,37; 118,91; 106,32; 39,52; 27,69; 26,77; 26,46; 26,33; -3,55.

Příklad 4

2-(terc-butyldifenylsiloxo)inden

5 K roztoku terc-butyldifenylchlorsilanu (42,43 g, 154,4 mmol) a DBU (25,64 g, 168,4 mmol) v benzenu (200 ml) se přidá 2-indanon (18,38 g, 139,1 mmol) v jedné dávce. Reakční směs se míchá po celou noc, zředí se Et₂O (200 ml), promyje se 10%ní HCl (2 x 200 ml) a vodou (2 x 200 ml) a suší se nad síranem sodným. Rozpouštědla se odstraní a získá se tmavohnědý olej. Destilací za sníženého tlaku se získá 38,22 g (74,1 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako žlutého

10 oleje (teplota varu 172 až 175 °C/0,5 mbar).

¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,77 – 7,74 (m, 4H); 7,46 – 7,36 (m, 6H); 7,18 – 7,16 (m, 1H); 7,11 – 7,07 (m, 1H); 6,98 – 6,94 (m, 2H); 5,48 (d, ⁴J = 0,7 Hz, 1H); 3,29 (s, 2H); 1,09 (s, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 162,13; 145,17; 136,75; 135,53; 132,43; 130,20; 127,99; 126,51; 123,15; 122,49; 119,24; 107,91; 39,43; 26,60; 19,46.

Příklad 5

2-(terc-butyldifenylsiloxo)bisbenz/e,g/inden

K suspenzi bisbenz/e,g/-2-indanonu (35,90 g, 154,5 mmol) a terc-butyldimethylchlorsilanu (28,00 g, 185,5 mmol) v benzenu (300 ml) se přikapává DBU (30,60 g, 201,0 mmol), přičemž se reakční směs udržuje chladná za pomoci ledové lázně. Míchání pokračuje po dobu jedné hodiny za teploty místnosti. Organická fáze se promyje vodou (200 ml), 5%ní HCl (2 x 200 ml), vodou (200 ml) a suší se nad síranem sodným. Rozpouštědla se odstraní odpařením a zbytek se promyje MeOH (3 x 200 ml) za získání sloučeniny uvedené v titulu (38,35 g, 110,7 mmol, 71,6 %) jako světle růžového prášku. EIMS (vypočteno/nalezeno): 346, 1753/346, 1744.

30 ¹H NMR (CDCl₃, δ): 8,72 – 8,67 (m, 1H); 8,66 – 8,62 (m, 1H); 8,02 – 7,96 (m, 1H); 7,82 – 7,99 (m, 1H); 7,62 – 7,57 (m, 2H); 7,56 – 7,50 (m, 1H); 7,49 – 7,44 (m, 1H); 6,32 (m, 1H); 3,73 (m, 2H); 1,03 (s, 9H); 0,33 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 163,16; 139,79; 130,11; 129,41; 128,34; 127,73; 127,21; 126,67; 126,07; 125,53; 124,42; 123,91; 123,38; 123,24; 122,96; 104,55; 39,81; 25,68; 18,29; -4,50.

Příklad 6

2-(terc-butyldimethylsiloxo)-4,7-dimethylinden

40 K roztoku terc-butyldimethylchlorsilanu (2,85 g, 18,9 mmol) a 4,7-dimethyl-2-indanonu (2,53 g, 15,8 mmol, získán oxidací 4,7-dimethylindenu) v benzenu (30 ml) se přidá DBU (3,13 g, 20,5 mmol) a reakční směs se míchá po dobu dvě hodiny za teploty místnosti. Reakční směs se pak zředí Et₂O (50 ml), promyje se vodou (2 x 50 ml), 5%ní HCl (50 ml), vodou (2 x 50 ml) a suší se nad síranem sodným. Rozpouštědla se odstraní odpařením a získá se tmavý olej, který se rozpustí v pentanu (30 ml). Nezreagované výchozí látky se podrobí krystalizaci při teplotě -15 °C a odstraní se filtrací. Po odpaření rozpouštědla se získá 3,03 g (69,9 %) poměrně čisté sloučeniny, uvedené v titulu, jako oranžového oleje.

50 ¹H NMR (CDCl₃, δ): 6,94 (dq, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 0,3 Hz, 1H); 6,78 (dq, ³J = 7,7 Hz, ⁴J = 0,3 Hz, 1H); 5,84 (t, ⁴J = 1,1 Hz, 1H); 3,20 (m, 2H); 2,30 (s, 3H); 2,25 (s, 3H); 1,00 (s, 9H); 0,27 (s, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 162,08; 143,39; 134,89; 129,45; 127,78; 125,49; 123,84; 105,28; 38,80; 25,65; 18,29; 18,21; -4,57.

Příklad 7

Bis(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)indenyl)ethan

- 5 K roztoku 2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)indenu (36,96 g, 150,0 mmol) v THF (150 ml) při teplotě 0 °C se přikapává *n*-BuLi (60,0 ml 2,5 M roztoku v hexanech, 150,0 mmol) a reakční směs se míchá po celou noc za teploty místnosti. Výsledná směs se ochladí na teplotu -80 °C a pak se k ní přikapává roztok dibromethanu (14,09 g, 75,0 mmol) v THF (50 ml). Po ukončení přidávání
- 10 se směs míchá po celou noc při teplotě místnosti a promyje se nasyceným roztokem chloridu amonného (300 ml). Rozpouštědla z organické fáze se odpaří a produkt se rozpustí v Et₂O (300 ml), promyje se vodou (2 x 200 ml) a suší se nad síranem sodným. Opakovanou krystalizací při teplotě -15 °C se získá 22,54 g (57,9 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako špinavě bílé pevné látky. První krystalickou frakci tvoří diastereoizometricky čistá látka (teplota tání 108 až 110 °C).
- 15 EIMS (vypočteno/nalezeno): 518,3036/518,3028. ¹H NMR (CDCl₃, δ, hlavní diastereoizomer): 7,18 – 7,07 (m, 6H); 6,97 (td, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, 2H); 5,66 (s, 2H); 3,17 (m, 2H); 1,89 – 1,84 (m, AA', 2H); 1,59 – 1,54 (m, BB', 2H); 0,94 (s, 18H); 0,23 (s, 6H); 0,21 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ, hlavní diastereoizomer): 164,96; 144,39; 140,62; 126,50; 122,58; 122,41; 118,74; 104,97; 49,18; 25,67; 24,34; 18,12; -4,68; -4,88. ¹H NMR (CDCl₃, δ, vedlejší diastereoizomer 7,17 – 7,05 (m, 6H); 6,97 (td, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, 2H); 5,63 (s, 2H); 3,21 (m, 2H); 1,76 – 1,75 (m, 4H); 0,94 (s, 18H); 0,22 (s, 6H); 0,20 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ, vedlejší diastereoizomer): 165,18; 144,35; 140,68; 126,53; 122,71; 122,35; 118,74; 104,87; 49,04; 25,67; 25,30; 18,14; -4,77.

25

Příklad 8

Bis(2-(*t*-hexyldimethylsiloxy)indenyl)ethan

- 30 K roztoku 2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)indenu (68,62 g, 250,0 mmol) v THF (250 ml) při teplotě 0 °C se přikapává *n*-BuLi (100,0 ml 2,5 M roztoku v hexanech, 250,0 mmol) a reakční směs se míchá po celou noc za teploty místnosti. Výsledná směs se ochladí na teplotu -80 °C a pak se k ní přikapává roztok dibromethanu (23,48 g, 125,0 mmol) v THF (100 ml). Po ukončení přidávání se reakční směs míchá po celou noc při teplotě místnosti a promyje se nasyceným roztokem chloridu amonného (350 ml). Rozpouštědla z organické fáze se odpaří a produkt se rozpustí
- 35 v Et₂O (350 ml), promyje se vodou (2 x 300 ml) a suší se nad síranem sodným. Opakovanou krystalizací při teplotě -15 °C se získá 37,48 g (52,2 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako špinavě bílé krystaly. První krystalickou frakci tvoří diastereoizometricky čistá látka, která se použije pro spektrální charakterizaci. EIMS (vypočteno/nalezeno): m/e 574,3662/574,3659.
- 40 574,3662/574,3659. ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,22 – 7,07 (m, 6H); 6,97 (td, ³J = 7,4 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, 2H); 5,65 (s, 2H); 3,15 (m, 2H); 1,91 – 1,84 (m, AA', 2H); 1,67 (sept, ³J = 6,8 Hz, 2H); 1,57 – 1,50 (m, BB', 2H); 0,89 (m, 24H); 0,27 (s, 6H); 0,24 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 164,75; 144,45; 140,58; 126,46; 122,60; 122,33; 118,68; 104,96; 49,24; 33,93; 25,03; 24,32; 20,14; 20,02; 18,51; 18,47; -2,66; -2,95.
- 45

Příklad 9

- 50 Bis(2-(cyklohexyldimethylsiloxy)indenyl)ethan

K ledem chlazenému roztoku 2-(cyklohexyldimethylsiloxy)indenu (13,62 g, 50,0 mmol) v THF (50 ml) se přikapává *n*-BuLi (20,0 ml 2,5 M roztoku v hexanu, 50,0 mol) a reakční směs se míchá po celou noc za teploty místnosti. Výsledný roztok se pak ochladí na teplotu -80 °C a při-

kapává se k němu roztok dibromethanu (4,70 g, 25,0 mmol) v THF (30 ml). Reakční směs se postupně ohřívá na teplotu místnosti, míchá po celou noc a promyje se nasyceným roztokem chloridu amonného (150 ml). Organická fáze se suší nad síranem sodným. Rozpouštědla se odpaří a získaný olej se rozpustí v Et₂O (100 ml). Opakovanou krystalizací se získá celkový výtěžek 4,03 g (28,2 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako špinavě bílé krystaly. První krystalická frakce se použije pro spektrální charakterizaci. EIMS (vypočteno/nalezeno): m/e 570,3349/570,3342.

¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,19 – 7,07 (m, 6H); 6,99 (td, ³J = 7,3 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, 2H); 5,65 (s, 2H); 3,17 (m, 2H); 1,84 – 1,79 (m, AA', 2H); 1,73 (m, 10H); 1,59 – 1,54 (m, BB', 2H); 1,20 (m, 10H); 0,84 (m, 2H); 0,22 (s, 6H); 0,22 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 164,98; 144,47; 140,65; 126,51; 122,52; 122,33; 118,72; 104,64; 49,09; 27,72; 26,80; 26,48; 26,37; 24,29; –3,60.

Příklad 10

Bis(2-(terc-butyldifenylsiloxy)indenyl)ethan

K roztoku 2-(terc-butyldifenylsiloxy)indenu (32,6 g, 88,0 mmol) v THF (200 ml) při teplotě 0 °C se přikapává n-BuLi (35,5 ml 2,5 M roztoku v hexanu, 88,8 mmol) a reakční směs se míchá po celou noc za teploty místnosti. Výsledný roztok se ochladí na teplotu –80 °C a pak se k němu přikapává roztok dibromethanu (8,26 g, 44,0 mmol) v THF (50 ml). Reakční směs se postupně ohřeje na teplotu místnosti, míchá se po celou noc a promyje se nasyceným roztokem chloridu amonného (2 x 300 ml). Organická fáze se suší nad síranem sodným. Po odpaření rozpouštědel se získá hnědý olej, který se rozpustí ve vroucím Et₂O (300 ml). Po ochlazení na teplotu –15 °C se získá 13,7 g (40,7 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako diastereoizometricky čistého bílého mikrokrytalického prášku. EIMS (vypočteno/nalezeno): m/e 766,3662/766,3641.

¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,78 – 7,75 (m, 4H); 7,71 – 7,68 (m, 4H); 7,48 – 7,33 (m, 12H); 7,22 – 7,20 (m, 2H); 7,09 – 7,05 (m, 2H); 6,93 – 6,88 (m, 4H); 5,28 (s, 2H); 3,36 (m, 2H); 2,21 – 2,15 (m, AA', 2H); 1,85 – 1,79 (m, BB', 2H); 1,06 (s, 18H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 164,06; 144,19; 140,54; 135,45; 132,28; 131,91; 130,06; 129,99; 127,84; 127,79; 126,45; 122,65; 122,54; 119,06; 106,81; 49,25; 26,61; 25,10; 19,38.

Matečný loup se odpaří do sucha a rozpustí se ve vroucím pentanu (150 ml). Koncentrovaným a ochlazením na teplotu –15 °C se získá druhý výtěžek 1,62 g (4,8 %) sloučeniny, uvedené v titulu jako hnědý prášek obohacen minoritním diastereomerem (celkový výtěžek 45,5 %).

Příklad 11

Bis(2-(terc-butyldimethylsiloxy)bisbenz/e,g/indenyl)ethan

K ledem chlazenému roztoku 2-(terc-butyldimethylsiloxy)bisbenz/e,g/indenu (20,00 g, 63,48 mmol) v THF (80 ml) se přikapává n-BuLi (25,4 ml 2,5 M roztoku v hexanu, 63,50 mmol) a reakční směs se míchá po dobu jedné hodiny za teploty místnosti. Rozpouštědla se odstraní za velmi nízkého tlaku (vakuum) a přidá se toluen (200 ml). Výsledný roztok se ochladí na teplotu –80 °C a pak se k němu přikapává roztok dibromethanu (5,95 g, 31,67 mmol) v toluenu (20 ml). Reakční směs se postupně ohřeje na teplotu místnosti, míchá se po celou noc a promyje se nasyceným roztokem chloridu amonného (2 x 100 ml). Organická fáze se suší nad síranem sodným. Zkoncentrováním a ochlazením na teplotu –15 °C se získá sloučenina, uvedená v titulu (900 mg, 1,25 mmol, 3,9 %), jako špinavě bílá pevná látka. EIMS (vypočteno/nalezeno): m/e 718,3662/718,3659.

¹H NMR (CDCl₃, δ): 8,73 – 8,69 (m, 2H); 8,66 (dt, ³J = 8,2 Hz, ⁴J = 0,6 Hz, 2H); 8,02 – 7,98 (m, 2H); 7,63 – 7,58 (m, 6H); 7,42 (ddd, ³J = 8,2 Hz, ³J = 6,9 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, 2H); 7,34 (ddd, ³J = 8,2 Hz, ³J = 6,9 Hz, ⁴J = 1,2 Hz, 2H); 6,17 (d, ⁴J = 0,4 Hz, 2H); 3,57 – 3,54 (m, 2H); 2,09 – 2,06 (m, 2H); 1,76 – 1,73 (m, 2H); 0,72 (s, 18H); 0,11 (s, 6H); 0,03 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 166,68; 139,37; 131,67; 130,32; 129,25; 127,93; 127,04; 126,70; 125,91; 125,46; 124,54; 123,61; 123,43; 123,20; 122,97; 102,67; 49,93; 25,48; 23,68; 18,04; –4,82; –5,03.

Příklad 12

Bis(1-(trimethylsilyl)-2-(terc.butylldimethylsiloxo)-3-indenyl)ethan

K roztoku 2-(terc-butylldimethylsiloxo)indenyl)ethanu (10,38 g, 20,0 mmol) v THF (100 ml) při teplotě –20 °C se přikapává n-BuLi (16,1 ml 2,5 M roztoku v hexanu, 40,2 mmol) a reakční směs se míchá po dobu tří hodin za teploty místnosti. K výslednému roztoku se přikapává chlormethylsilan (6,85 g, 63,0 mmol, 8,0 ml) při teplotě 0 °C. Po ukončení přidávání se reakční směs při teplotě místnosti míchá po celou noc a rozpouštědla se odpaří. Zbývající oranžová pevná látka se extrahuje pomocí CH₂Cl₂ a filtruje se přes celit. Rozpouštědlo se odpaří a produkt se rozpustí v Et₂O (150 ml). Koncentrováním a ochlazením na teplotu 0 °C se získá 10,29 g (77,6 %) v poměru 2:1 diastereomerní směsi sloučeniny, uvedené v titulu, jako špinavě bílých krystalů. EIMS (vypočteno/nalezeno): m/e 662,3827/662,3834. ¹H NMR (CD₂Cl₂, δ, hlavní/vedlejší diastereomer): 7,51 – 7,49 (m, 2H, hlavní); 7,42 – 7,40 (m, 2H, vedlejší); 7,29 – 7,24 (m, 4+2H, hlavní/vedlejší); 7,22 – 7,17 (m, 2H, vedlejší); 7,08 – 7,02 (m, 2+2H, hlavní/vedlejší); 3,29 (s, 1H, vedlejší); 3,27 (s, 1H, hlavní); 3,00 – 2,96 (m, AA', 2H, vedlejší); 2,72 – 2,65 (m, AA'BB', 4H, hlavní); 2,44 – 2,40 (m, BB', 2H, vedlejší); 1,02 (s, 18H, hlavní); 1,01 (s, 18H, vedlejší); 0,20 (s, 6H, vedlejší); 0,19 (s, 6H, hlavní); 0,10 (s, 6H, vedlejší); 0,05 (s, 6H, hlavní); 0,02 (s, 18H, vedlejší); 0,01 (s, 18H, vedlejší). ¹³C NMR (CD₂Cl₂, δ, hlavní diastereomer): 158,32; 144,56; 139,24; 125,09; 122,74; 121,98; 119,89; 118,08; 45,08; 26,14; 24,06; 18,52; –2,39; –3,40; –4,66. ¹³C NMR (CDCl₃, δ, vedlejší diastereomer): 158,08; 144,50; 139,14; 124,97; 122,62; 121,95; 119,95; 118,50; 45,13; 26,14; 23,86; 18,47; –2,29; –3,40; –4,24.

Příklad 13

Dimethylbis(2-(terc-butylldimethylsiloxo)indenyl)silan

K roztoku 2-(terc-butylldimethylsiloxo)indenu (13,32 g, 50,0 mmol) v Et₂O (50 ml) při teplotě 0 °C se přikapává n-BuLi (20,0 ml 2,5 M roztoku v hexanu, 50,0 mmol) a reakční směs se míchá po celou noc za teploty místnosti. Výsledný roztok se pak přikapává k roztoku dimethylchlorosilanu (3,03 ml, 25,0 mmol) v Et₂O (25 ml) při teplotě 0 °C. Reakční směs se míchá po celou noc při teplotě místnosti a promyje se nasyceným roztokem chloridu amonného (150 ml), vodou (3 x 100 ml) a suší se nad síranem sodným. Po odpaření rozpouštědel se získá červený olej, který se rozpustí ve směsi MeOH a acetonu v poměru 1:1. Po zkoncentrování a ochlazení na teplotu –30 °C se získá 5,78 g (42,1 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako světle žluté krystaly. První výtěžek sestává výlučně z racemického diastereomeru. EIMS (vypočteno/nalezeno): m/e 548,2962/548,2958. Teplota tání: 92 až 94 °C

¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,22 – 7,14 (m, 6H); 6,98 (td, ³J = 7,3 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, 2H); 5,85 (s, 2H); 3,99 (s, 2H); 0,97 (s, 18H); 0,34 (s, 6H); 0,28 (s, 6H); –0,23 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 164,96; 144,44; 137,55; 125,13; 122,75; 121,41; 118,83; 104,00; 43,06; 25,77; 18,20; –4,34; –4,88; –6,99.

Olejový zbytek se promyje studeným MeOH (3 x 50 ml), studeným pentanem (50 ml) a suší se za velmi nízkého tlaku (vakuum) za získání výtěžku 3,47 g (24,8 %) dosti čistého meso stereoizomeru jako červeného oleje (celkový výtěžek 66,9 %).

5

Příklad 14

Dimethylbis(2-(*t*-hexyldimethylsiloxy)indenyl)silan

10 K roztoku 2-(*t*-hexyldimethylsiloxy)indenu (35,58 g, 129,6 mmol) v Et₂O (120 ml) při teplotě 0 °C se přikapává *n*-BuLi (52,4 ml 2,5 M roztoku v hexanu, 130,9 mmol) a reakční směs se míchá po celou noc za teploty místnosti. Výsledný roztok se pak přikapává k roztoku dimethylchlorosilanu (7,9 ml, 64,8 mmol) v Et₂O (50 ml) při teplotě 0 °C. Reakční směs se míchá po celou noc při teplotě místnosti a promyje se nasyceným roztokem chloridu amonného (300 ml), vodou
15 (2 x 200 ml) a suší se nad síranem sodným. Po odpaření rozpouštědel se získá červený olej, který se rozpustí ve směsi MeOH a acetonu v poměru 4:1. Po zkoncentrování a ochlazení na teplotu -30 °C se získá 11,67 g (29,7 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako bílého prášku. První krystalický výtěžek sestává výlučně z racemického diastereomeru. EIMS (vypočteno/nalezeno): *m/e* 604,3588/604,3595.

20

¹H NMR (CDCl₃, δ): 7,22 – 7,13 (m, 6H); 6,98 (td, ³J = 7,3 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, 2H); 5,85 (s, 2H); 3,99 (s, 2H); 1,72 (sept, ³J = 6,9 Hz, 2H); 0,94 (s, 6H); 0,94 (s, 6H); 0,90 (d, ³J = 6,9 Hz, 6H); 0,89 (d, ³J = 6,9 Hz, 6H); 0,38 (s, 6H); 0,34 (s, 6H); -0,23 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 164,87; 144,49; 137,53; 125,13; 122,86; 121,38; 118,84; 104,26; 43,15; 33,76; 25,19; 20,17; 20,08;
25 18,54; 18,45; -2,30; -2,75; -6,73.

Olejový zbytek se promyje studeným MeOH (3 x 100 ml) a suší se za velmi nízkého tlaku (vakuum) za získání výtěžku 14,02 g (35,8 %) dosti čistého meso stereoizomeru jako červeného oleje (celkový výtěžek 65,5 %).

30

Příklad 15

/Bis(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)bisbenz/*e,g*/indenyl)/zirkonium dichlorid

35

K roztoku 2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)bisbenz/*e,g*/indenu (6,83 g, 19,7 mmol) v THF (50 ml) se přikapává *n*-BuLi (7,9 ml 2,5 M roztoku v hexanu, 19,7 mmol) při teplotě -20 °C. Získaný červený roztok se ohřeje na teplotu místnosti a pomocí kanyly se přidává k roztoku ZrCl₄ (2,24 g, 9,6 mmol) v THF (50 ml). Reakční směs se vaří pod zpětným chladičem po dobu 20 hodin.
40 Po odpaření THF se získá pevná látka, která se extrahuje CH₂Cl₂ (50 ml) a filtruje se přes celit pro odstranění chloridu lithného. Po odpaření CH₂Cl₂ se získá červená olejovitá látka, která se promývá Et₂O (2 x 50 ml) a získá se 2,97 g (34,0 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako světle zelený prášek. V EIMS hmotnostním spektru sloučeniny, uvedené v titulu, byly zjištěny výchozí ionty o složení C₄₆H₅₀Si₂O₂ZrCl₂⁺ v přiměřených izotopových poměrech, přičemž *m/e* = 850–
45 859.

¹H NMR (CDCl₃, δ): 8,45 (m, 4H); 7,66 (m, 4H); 7,50 – 7,41 (m, 8H); 6,24 (s, 4H); 1,08 (s, 18H); 0,34 (s, 12H). ¹³C NMR (CDCl₃, δ): 153,11; 129,88; 129,02; 128,21; 128,13; 126,95; 126,82; 124,25; 123,37; 118,32; 97,22; 25,80; 18,48; -4,12.

50

Příklad 16

rac-/ethylenbis(2-(terc-butyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid

5 K ledem chlazenému roztoku bis(2-(terc-butyldimethylsiloxy)indenyl)ethanu (5,37 g, 10,3 mmol) v THF (50 ml) se přikapává n-BuLi (8,3 ml 2,5 M roztoku v hexanu, 20,7 mmol) a reakční směs se míchá po celou noc za teploty místnosti. Výsledná žlutavá suspenze se pak přidává kanylou k suspenzi ZrCl₄ (2,41 g, 10,3 mmol) v THF (20 ml) při teplotě -80 °C. Reakční
10 směs se postupně ohřeje na teplotu místnosti a míchá se po celou noc. Po odpaření rozpouštědel se získá žlutá pevná látka, která se extrahuje CH₂Cl₂ (150 ml) a filtruje se přes celit, aby se odstranil chlorid lithný. Zkoncentrováním a ochlazením na teplotu -30 °C se získá 1,47 g (21,0 %) sloučeniny, uvedené v titulu, jako žlutá mikrokrytalická pevná látka. V EIMS hmotnostním spektru sloučeniny, uvedené v titulu, byly zjištěny výchozí ionty o složení C₃₂H₄₄Si₂O₂ZrCl₂⁺ v přiměřených izotopových poměrech, přičemž m/e = 676–684.

15 ¹H NMR (CD₂Cl₂, δ): 7,64 (dq, J = 8,6 Hz, 1,9 Hz, 0,9 Hz, 2H); 7,31–7,27 (m, 4H); 7,07–7,03 (m, 2H); 5,93 (d, J = 0,8 Hz, 2H); 4,01–3,90 (m, AA', 2H); 3,58–3,47 (m, BB', 2H); 1,00 (s, 18H); 0,20 (s, 6H); 0,19 (s, 6H). ¹³C NMR (CD₂Cl₂, δ): 150,12; 126,17; 125,14; 124,86; 124,79; 123,35; 116,99; 108,54; 98,61; 26,30; 25,80; 18,61; -3,94; -4,27.

20

Příklad 17

rac-/ethylenbis(2-(terc-butyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)/zirkonium dichlorid

25

Směs rac/Ethylenbis((2-(terc-butyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichloridu (1,00 g, 1,47 mmol) a PtO₂ (20 mg) v CH₂Cl₂ (150 ml) se hydrogenuje při tlaku 7,07 MPa v míchaném reaktoru po dobu 16 hodin. Světle zelená suspenze se filtruje přes celit a rozpouštědlo se odpaří. Zbytek se rozpustí v hexanu (50 ml) a ochladí se na teplotu 0 °C. Získá se 0,80 g (79,2 %) slou-
30 čenininy, uvedené v titulu, jako světle zelená mikrokrytalická pevná látka. V EIMS hmotnostním spektru sloučeniny, uvedené v titulu, byly zjištěny výchozí ionty o složení C₃₂H₅₂Si₂O₂ZrCl₂⁺ v přiměřených izotopových poměrech, přičemž m/e = 684–692. ¹H NMR (CD₂Cl₂, δ): 5,69 (s, 2H); 3,39–3,29 (m, AA', 2H); 3,04–2,97 (m, 2H); 2,85–2,77 (m, 2H); 2,73–2,64 (m, BB', 2H); 2,48–2,34 (m, 4H); 1,90–1,70 (m, 4H); 1,59–1,42 (m, 4H); 0,92 (s, 18H); 0,20 (s, 6H); 0,16 (s, 6H). ¹³C NMR (CD₂Cl₂, δ): 142,24; 127,66; 117,29; 114,18; 106,45; 25,46; 24,46; 23,80; 22,05; 21,92; 21,75; 18,10; -4,09; -4,65.

35

Příklad 18

40

Rac-ethylenbis(2-(terc-butyldimethylsiloxy)-1-indenyl)hafnium dichlorid

K roztoku bis(2-(terc-butyldimethylsiloxy)indenyl)ethanu (10,38 g, 20,0 mmol) v THF (80 ml) se přikapává n-BuLi (16, ml 2,5 M roztoku v hexanu, 40,2 mmol) při teplotě 0 °C a reakční směs
45 se míchá po celou noc při teplotě místnosti. Rozpouštědla se odstraní ze velmi nízkého tlaku (vakuum) a výsledný žlutavý prášek se míchá s HfCl₄ (6,41 g, 20,0 mmol). Reakční směs se ochladí na teplotu -80 °C a přidá se předem ochlazený CH₂Cl₂ (150 ml). Světle žlutá suspenze se postupně ohřeje na teplotu místnosti, míchá se po celou noc a pak se filtruje se přes celit pro odstranění chloridu lithného. Koncentrováním a ochlazením na teplotu -30 °C se získá 1,96 g (12,9 %) slou-
50 čenininy, uvedené v titulu, jako světle žlutá mikrokrytalická látka. V EIMS hmotnostním spektru sloučeniny, uvedené v titulu, byly zjištěny výchozí ionty o složení C₃₂H₄₄Si₂O₂ZrCl₂⁺ v přiměřených izotopových poměrech, přičemž m/e = 760–774.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ): 7,64 (dq, $J = 8,5$ Hz, 1,8 Hz, 1,0 Hz, 2H); 7,34–7,25 (m, 4H); 7,05–7,01 (m, 2H); 5,86 (d, $^4J = 0,7$ Hz, 2H); 4,02–3,92 (AA', 2H); 3,71–3,61 (BB', 2H); 1,02 (s, 18H); 0,22 (s, 6H); 0,21 (s, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ): 148,64; 126,19; 124,97; 124,35; 124,30; 123,49; 115,47; 105,37; 96,46; 25,84; 25,52; 18,62; –3,92; –4,26.

5

Příklad 19

rac-/Ethylenbis(2-(*t*-hexyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium dichlorid

10

K ledem chlazenému roztoku 2-(*t*-hexyldimethylsiloxy)indenyl)ethanu (11,50 g, 20,0 mmol) v THF (100 ml) se přikapává *n*-BuLi (16,0 ml 2,5 M roztoku v hexanu, 40,0 mmol) a reakční směs se míchá po celou noc při teplotě místnosti. Výsledná žlutavá suspenze se přidává pomocí kanyly k suspenzi ZrCl_4 (4,66 g, 20,0 mmol) v THF (25 ml) při teplotě -80°C . Reakční směs se postupně ohřeje na teplotu místnosti a míchá se po celou noc. Po ukončení rozpouštědel se získá žlutá pevná látka, která se extrahuje CH_2Cl_2 (150 ml) a filtruje se přes celit pro odstranění chloridu lithného. Koncentrováním a ochlazením na teplotu -30°C se získá se 3,25 g (22,1 %) sloučeniny, uvedené v titulu, byly zjištěny výchozí ionty o složení $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{Si}_2\text{O}_2\text{ZrCl}_2^+$ v přiměřených izotopových poměrech, přičemž $m/e = 732\text{--}740$. ^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ): 7,66 (dq, $J = 8,6$ Hz, 1,8, 1,0 Hz, 2H); 7,35–7,29 (m, 4H); 7,08–7,04 (m, 2H); 5,95 (d, $^4J = 0,6$ Hz, 2H); 4,04–3,94 (m, AA', 2H); 3,56–3,46 (m, BB', 2H); 1,74 (sept. $^3J = 6,8$ Hz, 2H); 0,9 (s, 6H); 0,97 (s, 6H); 0,95 (d, $^3J = 6,8$ Hz, 6H); 0,94 (d, $^3J = 6,8$ Hz, 6H); 0,26 (s, 6H); 0,25 (s, 6H). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ): 150,48; 126,13; 125,18; 125,10; 124,85; 123,32; 116,94; 98,53; 34,22; 26,41; 25,84; 20,35; 20,14; 18,80; 18,64; –1,62; –2,01

25

Příklad 20

rac- a meso-/dimethylsilylenbis(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)indenyl)/zirkonium chloridy

30

K roztoku dimethylbis(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)indenyl)silanu (10,98 g, 20,0 mmol) v Et_2O (40 ml) při teplotě 0°C se přikapává *n*-BuLi (16,0 ml 2,5 M roztoku hexanu, 40,0 mmol) při teplotě 0°C a reakční směs se míchá po celou noc při teplotě místnosti. Rozpouštědla se odstraní za velmi nízkého tlaku (vakuum) a získá se žlutavý prášek, který se míchá s ZrCl_4 (4,66 g, 20 mmol). Reakční směs se ochladí na teplotu -80°C a přidá se předem ochlazený CH_2Cl_2 (150 ml). Světle žlutá suspenze se postupně ohřeje na teplotu místnosti, míchá se po celou noc a filtruje se přes celit pro odstranění chloridu lithného. Po zkoncentrování a ochlazení na teplotu -80°C se získá 7,95 g (56,0 %) přibližně 2:1 rac/meso směsi téměř čisté sloučeniny, uvedené v titulu, jako světle žlutý prášek. V EIMS hmotnostním spektru sloučeniny, uvedené v titulu, byly zjištěny výchozí ionty o složení $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Si}_3\text{O}_2\text{ZrCl}_2^+$ v přiměřených izotopových poměrech, přičemž $m/e = 850\text{--}859$. Malá množství téměř čistého rac diastereoizomeru sloučeniny, uvedené v titulu, se získá vedením reakce v roztoku THF, kdy následuje odstraňování LiCl a krystalizace z Et_2O .

45

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ , rac): 7,47–7,44 (m, 2H); 7,37–7,27 (m, 4H); 6,91–6,87 (m, 2H); 6,22 (d, $^4J = 0,8$ Hz, 2H); 1,19 (s, 6H); 0,92 (s, 18H); 0,27 (s, 6H); 0,21 (s, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_2 , δ , rac): 155,89; 128,69; 127,13; 126,84; 125,07; 124,94; 119,69; 104,50; 73,22; 26,12; 19,23; 1,04; –3,36; –3,87.

Polymerační testy

Příklad 21

5

Polymerační testy se provádějí v 0,5 l Buchi skleněném autoklávu ve 200 ml toluenu. Při typicky prováděném testu se roztok MAO/toluenu vloží do reaktoru a míchá se po dobu 5 minut, aby se redukoval obsah nečistot a příměsí v reaktoru. U paralelního procesu se 10 až 15 mikromolů melanocenu rozpustí ve zbylé polovině roztoku MAO/toluenu a preaktivuje se při teplotě 25 °C po dobu 5 minut. Směs katalyzátoru a aktivátoru se vloží do reaktoru a polymerace začne přidáním olefinového monomeru. Polymerace se přeruší po 20 až 60 minutách přidáním ethanolu nebo methanolu. Polymer se analyzuje potom, co se promyje směsí ethanolu a HCl nebo methanolu a HCl.

Methylaluminoxan (MAO) se použije jako 29,3%ní (hmotnostně) toluenový roztok (Al celkově 13,1 % hmotnost/hmotnost, Al jako TMA 3,50 % hmotnost/hmotnost). Jako monomery se použijí vysoce čistý ethylen a propylen (99,5 %).

Výsledky shrnuje Tabulka 1.

20

Tabulka 1

Kat. exp.	Teplota polymerace	Tlak (MPa)	Al:Zr	Aktivita kgPP/mol	Mw	Mw/Mn
1 ^{+))}	0	0,130	3000:1	500	33100	1,9
1	20	0,200	3000:1	5300	19000	2,4
1	40	0,270	3000:1	9000	9200	2,7
1	60	0,340	3000:1	7000	7000	2,9
1	80	0,410	3000:1	3500	3400	2,6
1	40	0,270	50:1	200	27700	1,8
1	40	0,270	250:1	8500	17700	2,1
1	40	0,270	500:1	9900	15900	2,2
1	40	0,270	1000:1	9400	13500	2,4
1	40	0,270	10000:1	10200	4600	2,3
2 ⁺⁺⁾	20	0,200	3000:1	20	123000	2,1
2	40	0,270	3000:1	150	37800	1,8
2	60	0,340	3000:1	500	12600	1,8

25

^{+))} 1 znamená katalyzátor rac.-/Et-(2-(t-BuMe₂SiO)Ind)₂ZrCl₂

⁺⁺⁾ 2 znamená katalyzátor rac.-/Et-(2-(t-BuMe₂SiO)Ind)₄/ZrCl₂

30

Příklad 22

Propylen se polymeruje podle Příkladu 21. Podmínky a výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2.

35

Tabulka 2

Metallocen	Aktivita kgPP/mol Zr/h)	Mw g (mol)	Mw/ Mn	Tm °C
rac. -/Et - (2 - (t-BuMe ₂ SiO) Ind) / ₂ ZrCl ₂	5300	19900	2,4	148
rac. -/Et - (2 - (t-hexylBuMe ₂ SiO) Ind) / ₂ ZrCl ₂	2700	16100	2,1	146
rac. -Me ₂ Si (IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	2300	53200	2,0	148
rac. -Et (IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	800	33000	2,0	138

T_{pol} = 20 °C, p = 0,20 Mpa, doba polymerace = 60 min,
Al:Zr = 3000:1

5

Příklad 23

Polymerace s /metallocen/⁺B(C₆F₅)₄⁻ katalytickým systémem se provádí při teplotě -20 °C a tlaku 0,20 MPa tlakem propylenu ze použití triethylaluminia (TEA) jako lapače nečistot. Při typickém provádění testu se 0,3 g TEA míchá s 50 ml toluenu, pak následuje přidávání 5 mikromolů metallocenu. Činidlo tvořící kation (14 mikromolů) se přidává pomocí injekční stříkačky. Polymerace se přeruší po 60 minutách přidáním ethanolu nebo methanolu. Polymer se analyzuje poté, co se promyje směsí ethanolu a HCl nebo methanolu a HCl.

15

Podmínky jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3

20

Metallocen	Aktivita kgPP/mol M/h	/mm/ (%)	/mm/ (%)
[rac-Et[2-(t-BuMe ₂ SiO)Ind] ₂ ZrMe] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	7500	96.0	95.3
[rac-Et(Ind) ₂ ZrMe] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	4600	94.9	93.7
[rac-Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrMe] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	4600	95.7	94.9

Teplota = - 20 °C, doba polymerace = 20 min

Příklad 24

25

Ethylen se polymeruje tak, jak je výše popsáno. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4: Polymerace s Et/IndOSioMe₂Bu₂ZrCl₂/MAO a Me₂Si/IndH₄/₂ZrCl₂/MAO/(odkaz) katalytickými systémy v toluenu (Al:Zr = 3000:1, tlak monomeru = 0,2 bary)

Test krok	Katalyzátor	Aktivita kgPP/mol Zr/h)	Tp °C	Mw	Mw/ Mn	Tm °C	Kryst. %
1	Et{IndOSioMe ₂ tBu} ₂ ZrCl ₂	6900	80	14700	3,8	126	65
2	Me ₂ Si{IndH ₄ } ₂ ZrCl ₂	6400	80	55800	2,0	134	69

Příklad 25

Polymerace se provádějí v 2,0 l Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto rektoru se zavede roztok komplexu ABO3 (rac-Et/2-(t-BuMe₂SiO)Ind/₂ZrCl₂) a MAO v toluenu, mající Al/Zr = 200. Množství metallocenu je 2,5 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reaktor zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do rektoru zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MPa a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z rektoru.

Po 30 minutách polymerace je výtěžek 120 g polymeru, odpovídající katalytické aktivitě 526 kgHD-PE/g.Zr.h.

Příklad 26

Polymerace se provádějí v 2,0 l Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto rektoru se zavede roztok komplexu ABO3 (rac-Et/2-(t-BuMe₂SiO)Ind/₂ZrCl₂) a MAO v toluenu, mající Al/Zr = 200. Množství metallocenu je 1,25 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reaktor zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do rektoru zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MPa a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z rektoru.

Po 30 minutách polymerace je výtěžek 103 g polymeru, odpovídající katalytické aktivitě 903 kgHD-PE/g.Zr.h.

Příklad 27

Polymerace se provádějí v 2,0 l Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto rektoru se zavede roztok komplexu ABO3 (rac-Et/2-(t-BuMe₂SiO)Ind/₂ZrCl₂) a MAO v toluenu, mající Al/Zr = 100. Množství metallocenu je 0,63 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reaktor zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do reakce zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MPa a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z rektoru.

Po 30 minutách polymerace je výtěžek 96 g polymeru, odpovídající katalytické aktivitě 1670 kgHD-Pe/g.Zr.h.

Příklad 28

5 Polymerace se provádějí v 2,0 l Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto reaktoru se zavede roztok komplexu ABO3 ($\text{rac-Et/2-(t-BuMe}_2\text{SiO)Ind/}_2\text{ZrCl}_2$) a MAO v toluenu, mající $\text{Al/Zr} = 100$. Množství metalocenu je 0,6 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reaktor zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do reaktoru zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MPa a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z reaktoru.

10 Po 30 minutách polymerace je výtěžek 12 g polymeru, odpovídající katalytické aktivitě 435 kgHD-PE/g.Zr.h.

15 Příklad 29

Polymerace se provádějí v 2,0 ml Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto reaktoru se zavede roztok komplexu ABO3 ($\text{rac-Et/2-(t-BuMe}_2\text{SiO)Ind/}_2\text{ZrCl}_2$) a MAO v toluenu, mající $\text{Al/Zr} = 200$. Množství metalocenu je 0,6 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reaktor zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do reaktoru zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MPa a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z reaktoru.

25 Po 30 minutách polymerace je výtěžek 27 g polymeru, odpovídající katalytické aktivitě 936 kgHD-PE/g.Zr.h.

Příklad 30

30 Polymerace se provádějí v 2,0 l Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto reaktoru se zavede roztok komplexu ABO3 ($\text{rac-Et/2-(t-BuMe}_2\text{SiO)Ind/}_2\text{ZrCl}_2$) a MAO v toluenu, mající $\text{Al/Zr} = 500$. Množství metalocenu je 0,6 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reaktor zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do reaktoru zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MP a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z reaktoru.

Po 30 minutách polymerace je výtěžek 73 g polymeru odpovídající katalytické aktivitě 2534 kgHD-PE/g.Zr.h.

40

Porovnávací příklad 1

Polymerace se provádějí v 2,0 l Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto reaktoru se zavede roztok komplexu TA2677 ($\text{Et/1-Ind/}_2\text{ZrCl}_2$) a MAO v toluenu, mající $\text{Al/Zr} = 100$. Množství metalocenu je 0,65 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reaktor zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do reaktoru zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MPa a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z reaktoru.

50 Po 30 minutách polymerace je výtěžek 9 g polymeru, odpovídající katalytické aktivitě 151 kgHD-PE/g.Zr.h.

Porovnávací příklad 2

5 Polymerace se provádějí v 2,0 l Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto reaktoru se zavede roztok komplexu TA2677 ($\text{Et}/1\text{-Ind}/_2\text{ZrCl}_2$) a MAO v toluenu, mající $\text{Al}/\text{Zr} = 200$. Množství metalocenu je 0,65 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reakce zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do reaktoru zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MPa a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z reaktoru.

10 Po 30 minutách polymerace je výtěžek 27 g polymeru, odpovídající katalytické aktivitě 455 kgHD-PE/g.Zr.h.

15 Porovnávací příklad 3

Polymerace se provádějí v 0,2 l Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto reaktoru se zavede roztok komplexu ABO3 ($\text{rac-Et}/2\text{-(t-BuMe}_2\text{SiO)Ind}/_2\text{ZrCl}_2$) a MAO v toluenu, mající $\text{Al}/\text{Zr} = 200$. Množství metalocenu je 2,5 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reaktor zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do reaktoru zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MPa a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z reaktoru.

25 Po 30 minutách polymerace je výtěžek 120 g polymeru, odpovídající katalytické aktivitě 526 kgHD-PE/g.Zr.h.

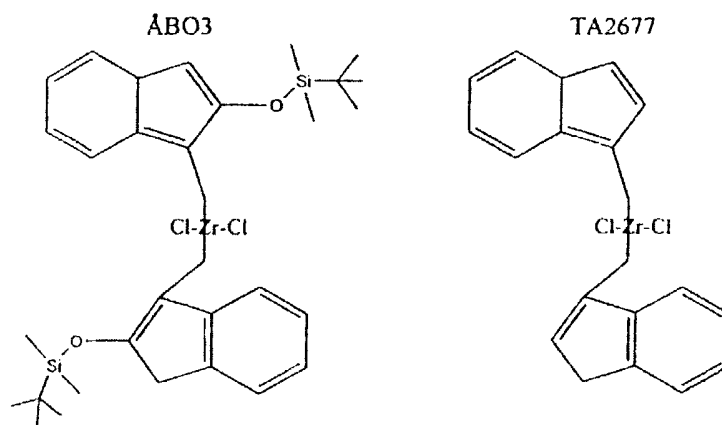
Porovnávací příklad 4

30 Polymerace se provádějí v 2,0 l Buchi autoklávu v 1300 ml pentanu. Do tohoto reaktoru se zavede roztok komplexu TA2677 ($\text{Et}/1\text{-Ind}/_2\text{ZrCl}_2$) a MAO v toluenu, mající $\text{Al}/\text{Zr} = 500$. Množství metalocenu je 0,65 mikromolů. Po dávkování roztoku katalytického komplexu se polymerační reaktor zahřeje na teplotu 70 °C, polymerační teplotu. Na začátku reakce se do reaktoru zavede ethylen o parciálním tlaku 0,5 MPa a začne reakce. Po 30 minutách polymerace se reakce ukončí uzavřením přívodu ethylenu a uvolněním přetlaku z reaktoru.

35 Po 30 minutách polymerace je výtěžek 25 g polymeru, odpovídající katalytické aktivitě 421 kgHD-PE/g.Zr.h.

40

Popis chemických látek použitých při experimentech



Komerční produkt Vitco

5

MAO: methylalumoxanový 30%ní (hmotnostně) roztok v toluenu, vyráběný v Albemarle

Pentan: polymerační stupeň ultračistý pentan, H₂O a O₂ 1,0 ppm

10 Ethylen: polymerační stupeň, H₂O a O₂ 1,0 ppm

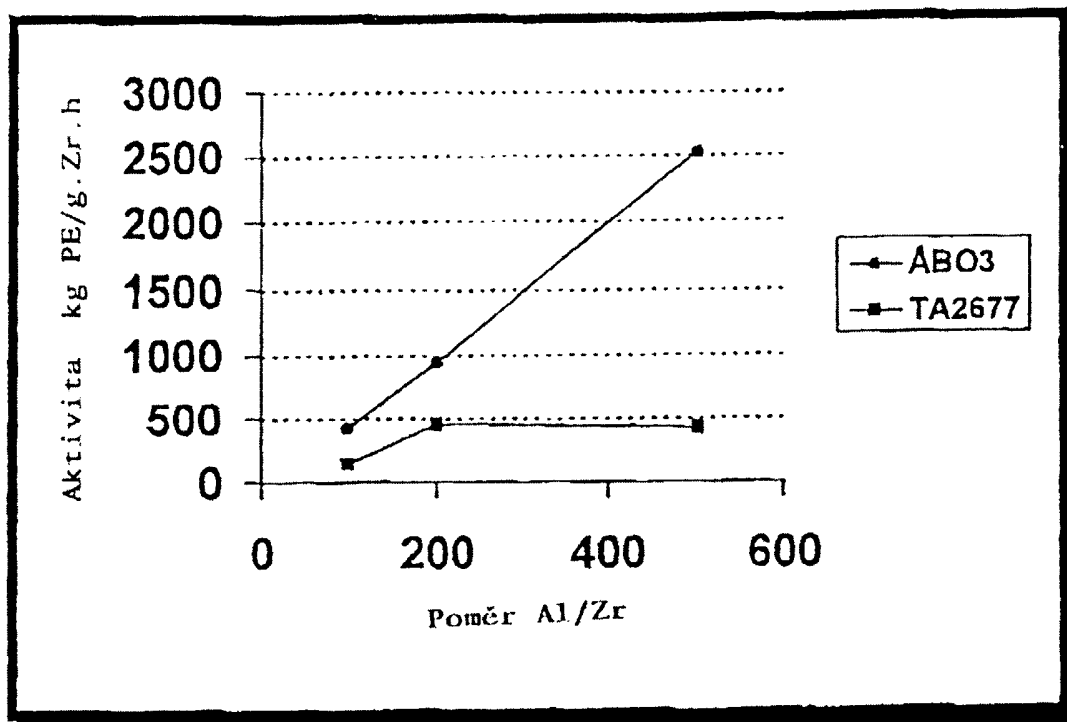
Polymerace 28 až 30 se provádějí v dané oblasti techniky porovnatelně se polymeracemi 1 až 3. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 5.

15

Tabulka 5: Porovnání ABO3 a TA2677

Sloučenina	ABO3			TA2677		
Koncentrace	0,6			0,65		
Al/Zr (mol/mol)	100	200	500	100	200	500
Prostředí	Pentan					
Ethylen	0,505 MPa					
Teplota (°C)	70					
Výtěžek (g)	12	27	73	9	27	25
Aktivita kgHD-PE/g.kat.h	435	936	2534	151	455	521
Mw		205000	114000	101000	128000	124000
D		4,0	2,8	2,9	3,4	2,8

Obrázek 1: Porovnání účinku siloxysubstituce na aktivitu centra kovu



5

Popis příkladů

10 Příklady 25 až 27 popisují vliv koncentrace metalocenu na polymeraci. Při použití příliš vysoké koncentrace kovu začne být aktivita příliš nízká. Z těchto příkladů se může zdát, že se aktivita kovu zvyšuje, když množství kovu poklesne ze 2,5 mikromolů na 0,6 mikromolů.

15 Příklady 28 až 30 a porovnávací příklady 1 až 3 ukazují důležitost 2-siloxy substituentu na katalytickou aktivitu. když má ethylenbis indenyl zirkonium dichlorid siloxylový substituent, katalytická aktivita stoupá zvláště při nízkých poměrech Al/Zr, což indikuje snadnou tvorbu komplexu mezi metalocenem a MAO a také zvýšení aktivity zirkonia. Rozdíl může být nejlépe viditelný na výše uvedeném obrázku 1.

Průmyslová využitelnost

Nové metalocenové katalytické systémy pro homopolymeraci a kopolymeraci olefinů podle tohoto vynálezu jsou použitelné především pro polymeraci olefinů, zejména propylenu a ethylenu.

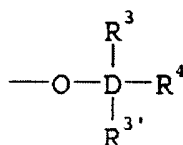
25

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalyzátorový prekurzor obecného vzorce I



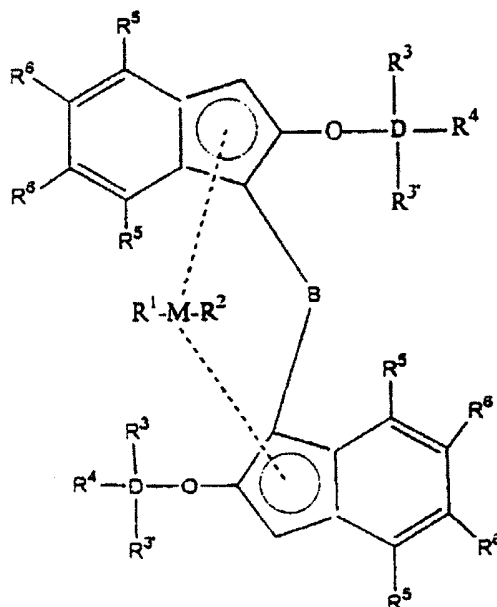
kde: každý IndY je stejný nebo odlišný a je jedním z mono- nebo polysubstituovaného, kondenzovaného nebo nekondenzovaného, homocyklického nebo heterocyklického indenylového ligandu, dihydroindenylového ligandu nebo tetrahydroindenylového ligandu, kterýžto ligand je substituován v poloze 2- své indenylové struktury skupinou Y, přičemž skupina Y je skupina obecného vzorce II:



(II),

kde D je buď křemík nebo germanium R^3 , $\text{R}^{3'}$ a R^4 jsou stejné nebo odlišné a jedná se buď o vodíkový atom, C_1 až C_{10} hydrokarbylový zbytek nebo C_1 až C_{10} hydrokarbyloxylový zbytek nebo alespoň dva z R^3 , $\text{R}^{3'}$ a R^4 tvoří dohromady C_2 až C_{20} cyklickou strukturu; M je přechodný kov ze skupiny 4 periodické tabulky a je vázán k ligandu IndY v alespoň η_5 vazebného modu, každé R je stejné nebo odlišné a jedná se o vodíkový atom, atom halogenu, C_1 až C_{10} hydrokarbylový zbytek, C_1 až C_{10} hydrokarbyloxylový zbytek, tri-hydrokarbylsilylová skupina nebo dvě R tvoří dohromady C_2 až C_{20} cyklickou strukturu; B je můstkový atom nebo skupina mezi dvěma IndY ligandy nebo mezi IndY ligandem a přechodným kovem M; o je 0 nebo 1 a B je můstkový atom nebo skupina mezi dvěma IndY ligandy.

2. Katalyzátorový prekurzor obecného vzorce III



(III),

kde

M je kov vybraný ze skupiny sestávající ze zirkonu, titanu a hafnia,

5 D je prvek vybraný ze skupiny sestávající z křemíku a germania,

B zahrnuje alespoň jeden člen ze skupiny sestávající z $-(CH_2)_n-$, $Si(R_3)_2-$ nebo $Ge(R_3)_2-$, kde $n = 1$ až 8,

10 R^1 a R^2 jsou stejné nebo odlišné skupiny vybrané ze skupiny kterou tvoří atom vodíku, C_1-C_{10} alkylová skupina, C_1-C_{10} alkoxylová skupina, C_6-C_{10} arylová skupina, C_6-C_{10} aryloxy skupina, C_2-C_{10} alkenylová skupina, C_2-C_{10} arylalkylová skupina, C_8-C_{40} arylalkenylová skupina nebo halogenový atom, $R^{3'}$, R^3-R^6 jsou stejné nebo odlišné skupiny vybrané ze skupiny, kterou tvoří vodík, C_1-C_{10} alkylová skupina, C_1-C_{10} alkoxy skupina, C_6-C_{10} arylová skupina, C_6-C_{10} aryloxy skupina, C_2-C_{10} alkenylová skupina, C_7-C_{10} arylalkylová skupina, C_7-C_{10} alkylarylová skupina, C_8-C_{10} arylalkenylová skupina, $R^{3'}$, R^3 a R^4 skupiny mohou být také navzájem spojeny do tvaru kruhové struktury.

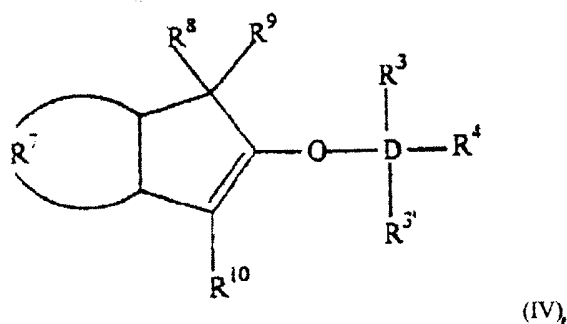
3. Katalyzátorový prekurzor podle nároku 1 nebo 2, kde M je zirkonium a D je křemík.

20 4. Katalyzátorový prekurzor podle nároku 2, kde R^1 a R^2 jsou s výhodou stejné a nejvýhodněji to jsou halogenové atomy, například atomy chloru.

25 5. Katalyzátorový prekurzor podle nároku 1 až 4, kde R^3 a nebo $R^{3'}$ je C_1-C_{10} alkylová nebo arylová skupina a nejvýhodněji je to methylová skupina a R^4 je C_1-C_{10} alkylová nebo arylová skupina, s výhodou terc-butylová skupina, t-hexylová skupina nebo cyklohexylová skupina.

30 6. Katalytický prekurzor podle kteréhokoli z předcházejících nároků, kde D je Si, B je $-CH_2CH_2-$, $R=R^1=R^2$ a je chlor, R^3 je CH_3 a R^5-R^6 je aromatický nebo kondenzovaný aromatický nebo alkyl nebo vodík.

7. 2-tri-hydrokarylsiloxymindenová, 2-tri-hydrokarbyloxysiloxymindenová, 2-tri-hydrokarbylgermyloxymindenová nebo 2-tri-hydrokarbyloxymindenová sloučenina obecného vzorce IV



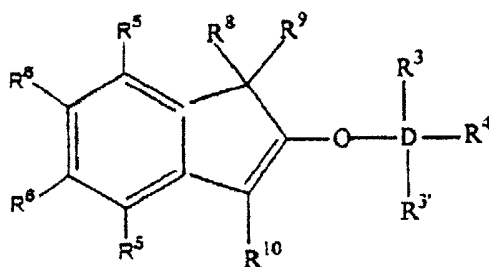
35

kde: D je křemík nebo germanium, R^3 , $R^{3'}$ a R^4 jsou stejné nebo se liší, a jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří vodíkový atom, C_1-C_{10} hydrokarbylová skupina nebo C_1-C_{10} hydrokarbyloxy skupina, nebo alespoň dvě z R^3 , $R^{3'}$ a R^4 tvoří dohromady C_2-C_{20} kruhovou strukturu, R^7 je indenyl nebo tetrahydroindenyl, a R^8 , R^9 a R^{10} jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří atom vodíku, C_1-C_{10} hydrokarbylová skupina, C_1-C_{10} hydrokarbyloxylová, tri- C_1-C_{10} hydrokarbyl silylová skupina a tri- C_1-C_{10} hydrokarbyloxy silylová skupina, nebo může být jeden z R^8 a R^9 můstkový atom nebo skupina B k cyklopentandienové, fluorenylové nebo indenylové skupině za podmínky, že když R^7 tvoří nesubstituovaný benzenový kruh, tak D je křemík, R^3 , $R^{3'}$ a R^4 jsou methylové skupiny, R^8 a R^{10} jsou vodíkové atomy, R^9 není vodíkový atom.

40

45

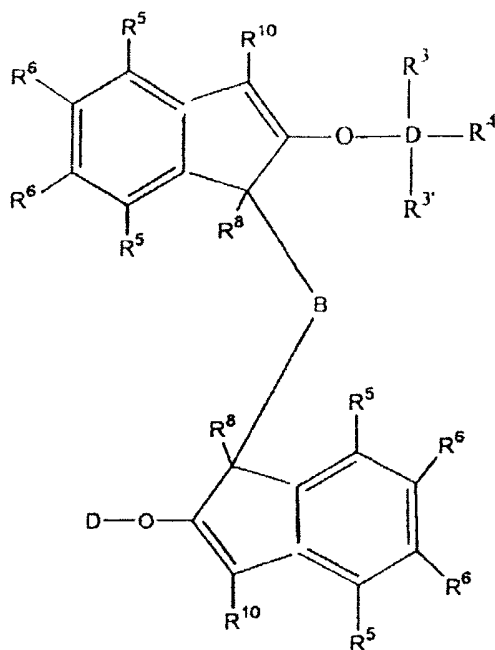
8. 2-tri-hydrokarbylsiloxyinden nebo 2-tri-hydroxykarbylgermoxyinden podle nároku 7, mající obecný vzorec V



(V)

kde: $R^3, R^3 - R^6$ jsou stejné nebo odlišné a jsou vybrány ze skupiny, kterou tvoří atom vodíku, C_1-C_{10} alkylová skupina, C_1-C_{10} alkoxylová skupina, C_6-C_{10} aryllová skupina, C_2-C_{10} alkenylová skupina, C_7-C_{10} arylalkylová skupina, C_7-C_{10} alkylarylová skupina, C_8-C_{10} arylalkenylová skupina, nebo alespoň dva z R^3, R^3' a R^4 tvoří dohromady C_2-C_{10} kruhovou strukturu, a R^8, R^9 a R^{10} jsou stejné jak je výše uvedeno.

9. 2-tri-hydrokarbylsiloxyinden nebo 2-tri-hydrokarbylgermyloxyinden podle nároku 7 nebo 8, obecného vzorce VI



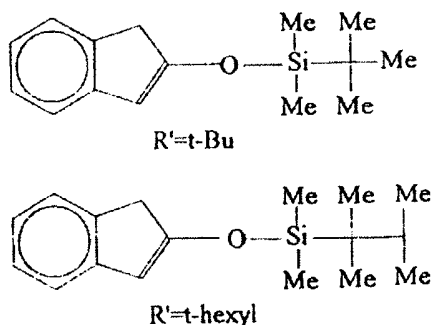
(VI)

kde: R^3, R^3', R^4 až R^6, R^8, R^{10} a D jsou stejné jako je uvedeno výše a B je můstek ze skupiny, kterou tvoří $-(CH_2)_n-$, SiR^3_2- nebo GeR^3_2- , kde n je 1 až 8 a R^3 je stejné jako je uvedeno výše.

10. 2-trihydrokarbylsiloxyinden nebo 2-trihydrokarbylgermyloxyinden podle jednoho z nároků 7 až 9, kde D je křemík.

11. Způsob přípravy katalyzátorových složek pro polymeraci olefinů a kopolymeraci olefinů, vyznačující se tím, že 2-indanon se nechá reagovat v rozpouštědle se zásaditou látkou

vybranou z imidazolu, triethylaminu a 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu a chlorsilanem, za vzniku 2-siloxylindenu obecného vzorce VII:



(VII),

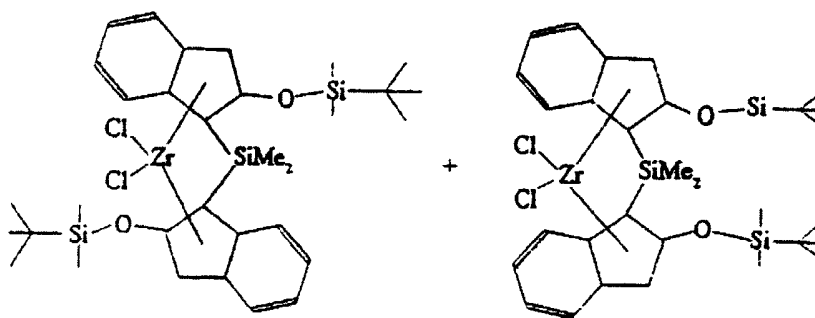
5 kde R' je *tert*-butyl nebo hexyl.

12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že uvedená zásaditá látka je vybrána z imidazolu a triethylaminu – TEA a chlorsilany jsou vybrány z *tert*-butyldimethylchlorsilanu, *tert*-hexyldimethylchlorsilanu a cyklohexyldimethylchlorsilanu.

10

13. Způsob podle kteréhokoli z nároků 11 a 12, **vyznačující se tím**, že 2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)inden se nejprve nechá reagovat s butyllithiem a pak s dimethyldichlorsilanem – Me_2SiCl_2 za vzniku dimethylsilylbis-(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)indenyl)-silanu; získaný dimethylsilylbis(2-(*tert*-butyl-dimethylsiloxy)-indenyl)silan se pak nechá reagovat s butyllithiem za vzniku odpovídající dilithné soli a tento produkt se nechá reagovat s chloridem zirkoničitým za vzniku [dimethylsilylbis(2-*tert*-butyldimethylsiloxy)indenyl]zirkon dichloridu jako směs racemických a meso diastereomerů obecného vzorce IX

15

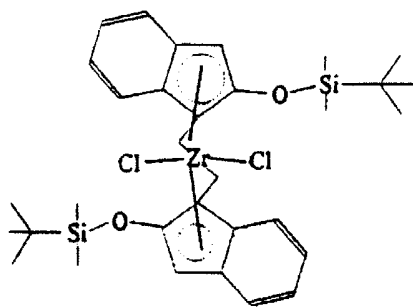


(IX).

20

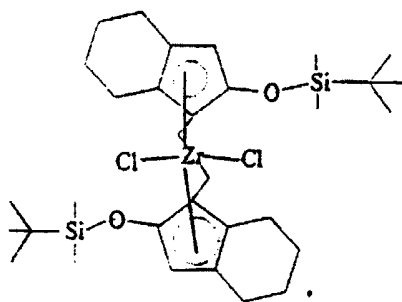
14. Vzorec podle kteréhokoliv z nároků 11 a 12, **vyznačující se tím**, že 2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)inden se nejprve nechá reagovat s butyllithiem a pak s dibromethanem za vzniku bis(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)inden)ethanu; získaná sloučenina se pak nechá reagovat s dvěma ekvivalenty butyllithia za vzniku odpovídající dilithné soli, která se pak nechá reagovat s chloridem zirkoničitým za vzniku [ethylenbis(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)indenyl]zirkon dichloridu obecného vzorce X

25

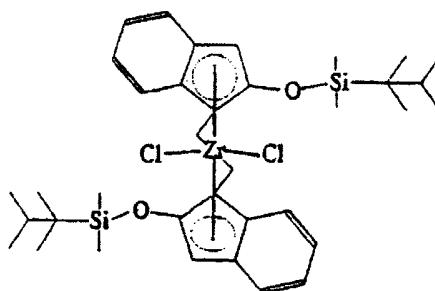


racemický diastereomer sloučeniny obecného vzorce X se z meso izomeru získá frakční krystalizací;

- 5 a nakonec se provede katalytická hydrogenace získaného racemického [ethylenbis(2-(*tert*-butyl-dimethylsiloxy)indenyl)]zirkon dichloridu za vzniku odpovídajícího tetrahydroindenylového komplexu



- 10 15. Způsob podle kteréhokoli z nároků 11 a 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že 2-(*tert*-hexyldimethylsiloxy)inden se nejprve nechá reagovat s butyllithiem a pak s 0,5 ekvivalentu dibromethanu za vzniku bis(2-(*tert*-hexyldimethylsiloxy)inden)ethanu; získaná sloučenina se pak nechá reagovat s dvěma ekvivalenty butyllithia za vzniku odpovídající dilithné soli, která se pak nechá reagovat s chloridem zirkoničitým za vzniku [ethylenbis(2-(*tert*-hexyldimethylsiloxy)-indenyl)]zirkon dichloridu a nakonec se racemický diastereomer této sloučeniny z meso izomeru
- 15 získá frakční krystalizací, čímž se získá sloučenina obecného vzorce XI



(XI).

16. Použití katalyzátorových prekurzorů podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5 jako polymeračních katalyzátorových složek pro polymeraci nebo kopolymeraci olefinů.

- 20 17. Použití podle nároku 16, kdy katalyzátorové prekurzory podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5 se použijí společně s ko-katalyzátorem, kterým je methylalumoxan – MAO.

Konec dokumentu