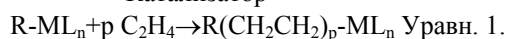


Настоящее изобретение относится к композиции для обеспечения роста цепи, используемой при получении цинкальков реакцией роста цепи низшего олефина, преимущественно этилена, включающая низкомолекулярный цинкальк, переходный металл 3-10 групп, металл основной группы 3, комплексные соединения лантанидов или актиноидов и необязательно приемлемый активатор.

Реакционная способность цинкальков (и цинкалькенилов) в отношении низших олефинов известна из литературы (см. Journal of Organometallic Chemistry 1973, 60, сс. 1-10; Liebigs Ann.Chem. 1975, сс. 1162-75; Journal of Organometallic Chemistry 1981, 221, сс. 123-130). Дитрет-бутилцинк взаимодействует с 2 экв. этилена в пределах  $-20$  и  $75^{\circ}\text{C}$  с образованием бис(3,3-диметилбутил)цинка, причем в каждую цинкальковую группу эффективно внедряется только одна молекула этилена. Диалк-2-енилцинковые соединения соединяются с 2 экв. этилена с образованием диалк-4-енилцинковых соединений, причем каждая цинкалькенильная группа взаимодействует только с одной молекулой этилена. Известна также реакция второго типа между цинкальковыми материалами и олефином. Она включает взаимодействие ( $\alpha$ -галоалкил)цинкового промежуточного продукта с олефином с образованием циклопропанового продукта и часто упоминается под названием реакции Симмонса-Смита [см. J.Am.Chem.Soc. 81, 4256 (1959); там же, 86, 1337 (1964); Org.React., 20, 1-131 (1973)].

Сообщения о получении цинкальков реакцией низшего олефина с низкомолекулярным цинкальком, в ходе протекания которой по цинкальковой связи внедряется больше одного олефина или в которой процесс роста цепи катализируется каталитической системой, отсутствуют. Реакциями этих типов послужили бы примеры стехиометрического роста цепи; катализируемый вариант в данной области техники известен как катализируемый рост цепи (см. уравнен. 1, M обозначает Zn).

Катализатор



Катализируемый рост цепи этилена продемонстрирован для алюмоалкилов (в уравнен. 1 M обозначает Al), где в качестве каталитической системы действует активированное металлоценовое соединение. Это описано в патентах US 5210338 и 5276220. В соответствии со способом, описанным в патенте US 5210338, каталитическая система, включающая металлоценовые галокомплексы циркония и гафния и родственные комплексы в сочетании с метилалюмоксаном (MAO), обуславливает образование алюмоалкилов, где продукты роста цепи этилена лучше всего представляет статистическое распределение Шульца-Флори; неизменным побочным продуктом является полиэтилен. Распределение Шульца-Флори описано формулой  $\chi_p = \beta/(1+\beta)^p$ , где  $\chi_p$  обозначает мольную фракцию, включающую p присоединенных этиленов, а  $\beta$  обозначает коэффициент распределения Шульца-Флори. В соответствии со способом, описанным в патенте US 5276220, рост цепи на алюмоалкиле катализируют в условиях умеренных температур и давлений каталитической системой, включающей активированное актиноидсодержащее металлоценовое соединение. Кроме того, продукты роста цепи этилена в способе, описанном в патенте 5276220, подчиняются принципу распределения по длине алкильных цепей по типу пуассоновского и позволяют избежать образования полимерного побочного продукта. Пуассоновское статистическое распределение по длине цепей описано формулой  $\chi_p = (x^p e^{-x})/p$ , где  $\chi_p$  обозначает мольную фракцию с p присоединенных этиленов, а x обозначает коэффициент пуассоновского распределения, равный среднему числу присоединенных этиленов на связь Al-C. Как изложено в этих патентах, катализируемые процессы роста этиленовых цепей с алюмоалкилами проводят при явно более низких давлениях и температурах, чем это происходит при некатализируемом стехиометрическом росте этиленовой цепи на алюмоалкилах ( $100-200^{\circ}\text{C}$ , 2000-4000 фунтов/кв.дюйм этилена).

Ряд процессов роста цепей этилена на алюмоалкилах был признан особенно эффективным при получении линейных альфа-олефинов и линейных спиртов. Альфа-олефины могут быть получены вследствие роста алкильной цепи на алюминии замещением олефинового продукта этиленом либо одновременно с реакцией роста цепи с получением распределения продуктов, подобного распределению Шульца-Флори, либо на второй, отдельной стадии. Установлено, что в катализируемом процессе роста цепи получают более высоколинейные алкильные группы, чем те, которые получают в более жестких условиях, требующихся для проведения некатализируемой реакции роста цепи.

Однако в некоторых случаях физические и химические характеристики алюмоалкильных материалов, присутствующих в вышеописанных процессах, ограничивают эффективность известных катализируемых процессов роста цепи. Алюмоалкильные соединения образуют сложные по составу мономерные и димерные материалы, отделение которых друг от друга или от олефиновых продуктов может быть сопряжено с затруднениями технологического порядка. Они могут взаимодействовать с олефиновыми продуктами с образованием нежелательных побочных продуктов и проявлять высокую реакционную способность даже к относительно неакционноспособным химикатам, таким как диоксид углерода, а с течением времени могут дезактивировать металлоценовые каталитические системы роста цепи, значительно увеличивая тем самым затраты на них.

Следовательно существует потребность в разработке композиции для катализируемого роста цепи, которая свободна от ограничений, свойственных известным композициям с использованием алюмоалкилов, или у которых эти ограничения существенно уменьшены.

При создании настоящего изобретения было установлено, что некоторые из вышеупомянутых проблем могут быть успешно разрешены с использованием цинкальکیلных соединений вместо алюмоалкилов.

Объектом настоящего изобретения является композиция цинкальکیلных комплексов, включающая совокупность цинкальکیلных соединений и одного или более комплексов металлов, выбранных из переходного металла 3-10 группы, металла 3 основной группы, комплексного соединения лантанида или актиноида, и необязательно приемлемый активатор, где молярное соотношение указанного комплекса металла к цинкальکیلлу находится в пределах от примерно  $1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-1}$  и где алкильные группы большей части цинкальکیلных соединений распределяются согласно статистическому распределению по длинам цепей. По существу алкильные группы распределяются согласно статистическому распределению по длинам цепей до примерно 200 углеродных атомов по типу пуассоновского, и композиции цинкальکیلных комплексов, где алкильные группы, по существу, распределяются по длинам цепей до примерно 50000 углеродных атомов согласно статистическому распределению, подобному распределению Шульца-Флори.

Примеры олефинов, приемлемых для роста цепи, включают, хотя ими их список не ограничен, альфа-олефины с  $C_2$  по  $C_{26}$  и их смеси, причем предпочтительными олефинами являются линейные альфа-олефины с  $C_2$  по  $C_{16}$ . Наиболее предпочтительным олефином для получения высоколинейного продукта роста цепи на цинкальکیلе и дериватизированных из них материалов, таких как линейные альфа-олефины и линейные первичные спирты, является этилен. В зависимости от предусмотренной цели применения может оказаться необходимым получение с применением настоящего изобретения продуктов роста алкилов с распределением, подобным распределению Шульца-Флори, тогда как в других случаях могут оказаться целесообразными продукты роста цинкалькіла с распределением по типу пуассоновского. Другие распределения продуктов и распределения, занимающие промежуточное положение между теми, которые охарактеризованы статистикой Шульца-Флори и Пуассона, специалистами в данной области техники могут быть достигнуты манипулированием с катализатором и/или условиями проведения процесса. Аналогичным образом умелым активным контролем катализатора (катализаторов), олефинового сырья, исходных цинкальکیلных материалов, реакционных условий можно варьировать структурную конфигурацию алкилов с удлиненной цепью и их производных. Так, например, для получения полимерного промежуточного продукта, обладающего низкотемпературной эластомерной или пластомерной структурой на этиленовой основе, можно было использовать приемлемый бис(имин)никелевый или Pd катализатор, такой как [1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-2,3-диметилбутadiен]никель(II) бромид вместе с этиленом и совместно или без дополнительного сомономера и цинкальکیلных материалов, причем образующийся материал с атомом Zn на конце цепи может быть использован для получения блок-сополимеров АВ-типа.

Катализируемую реакцию роста цепи можно осуществлять в диапазоне условий проведения процесса, которые для специалистов в данной области техники совершенно очевидны, в частности в условиях гомогенной жидкофазной реакции в присутствии или в отсутствие инертного углеводородного разбавителя, такого как толуол и гептаны; в частности в условиях реакции в двух фазах жидкость/жидкость; в частности в условиях суспензионного процесса, в котором катализатор и/или продукты взаимодействия проявляют низкую растворимость или ее отсутствие или находятся на подложке; в частности в условиях процесса в массе, в котором доминантной средой служат, по существу, чистые цинкалькілы или олефины; в частности в условиях газофазного процесса, в котором летучие цинкальکیلные материалы и олефины входят в контакт с катализатором в газообразном состоянии. В некоторых случаях реакцию роста цепи можно проводить в присутствии продуктов последующих реакций роста цепи на цинкалькілах, причем неограничивающими примерами служат тетрадецен и другие линейные альфа-олефины с удлиненной цепью, составляющие часть или весь разбавитель, используемый в процессе жидкофазного (катализируемого) присоединения этилена к дибутилцинку. Катализируемые реакции роста цепи можно осуществлять в газофазных реакторах известных типов (таких как реакторы с вертикально или горизонтально перемешиваемым слоем, неподвижным слоем или псевдоожиженным слоем), жидкофазных реакторах (таких как реакторы с поршневым потоком, резервуарного типа непрерывного действия с мешалкой или с циркуляцией) или их сочетаниях.

Реакционные температуры во время катализируемых реакций роста цепи можно варьировать от температуры, которая ниже комнатной (меньше  $20^\circ\text{C}$ ), до приблизительно  $200^\circ\text{C}$ . Манометрическое давление этилена можно варьировать от примерно 1 до примерно 5000 фунтов/кв.дюйм, хотя обычно процесс целесообразно проводить под манометрическим давлением ниже 1500 фунтов/кв.дюйм.

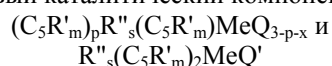
Приемлемые для роста цепи исходные цинкальکیلные соединения представляют собой любые материалы или смесь материалов, содержащих остатки  $R'R''\text{CH-Zn-}$  или  $R'R''\text{C-Zn-}$ , где каждый из  $R'$  и  $R''$ , которые являются независимыми, может обозначать водородный атом, гидрокарбил, силил или замещенную гидрокарбильную группу;  $R'$  и  $R''$  могут быть связанными и, следовательно, образуют циклические материалы; в случае  $R'R''\text{C-Zn}$  атом C, связанный с Zn, является ненасыщенным [не ограничивающими примерами  $R'R''\text{C-Zn}$ -соединений служат дифенил-Zn и  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZnEt}$ ]. Соединения, содержащие ос-

таток  $R'R''CH-Zn-$ , включают цинкдиалкилы и цинкалкилгидриды, которые могут быть представлены формулой  $R_m ZnH_n$ , где  $m$  обозначает 1 или 2,  $n$  обозначает 0 или 1, сумма  $m+n$  равна 2, а каждый  $R$  независимо обозначает алкил с  $C_1$  по  $C_{30}$ . Могут быть использованы смеси этих соединений. Конкретные неограничивающие примеры приемлемых исходных соединений включают диметилцинк, диэтилцинк, ди-*n*-бутилцинк, ди-*n*-гексилцинк, дибензилцинк, ди-*n*-децилцинк, ди-*n*-додецилцинк и т.п. Предпочтительными для процесса роста цепи исходными цинкалкильными материалами являются низкомолекулярные цинкалкилы, обладающие алкильными группами с четными числами углеродных атомов, а преимущественно диэтилцинк и ди-*n*-бутилцинк. Диэтилцинк технически доступен, тогда как пути получения другого диалкилцинка хорошо известны из литературы и включают термическое диспропорционирование цинкалкилгалогенидов, алкилирование солей цинка алюмоалкильными соединениями и металлообмен  $Zn$  с ртутьдиалкильными соединениями.

В каталитической системе роста цепи используют переходный металл групп с 3 по 10, металл основной группы 3, комплексные соединения лантанидов или актиноидов и необязательный приемлемый активатор.

Приемлемые комплексы представляют собой металлоцены, которые могут включать по меньшей мере один из кольцевых лигандов на основе циклопентадиенила. Принимая во внимание цели настоящего описания, понятие "металлоцен" определяют как материал, содержащий один или несколько незамещенных или замещенных циклопентадиенилов или циклопентадиенильных остатков в сочетании с переходным металлом групп с 3 по 6, металлом основной группы 3, лантанидом или актиноидом. В одном варианте металлоценовый каталитический компонент отвечает общей формуле  $(C_p)_m MR_n R'_p$ , в которой по меньшей мере один из  $C_p$  является незамещенным или, что предпочтительно, замещенным циклопентадиенильным кольцом, замещенной или незамещенной кольцевой системой, такой как инденильный остаток, бензинденильный остаток, флуоренильный остаток и т.п., или любым другим лигандом, способным к образованию  $\eta^5$ -связи, таким как бороллы или фосфолы;  $M$  обозначает атом переходного металла групп 4, 5 или 6, лантанида или актиноида; значения каждого из  $R$  и  $R'$  независимо выбирают из галогена, гидрокарбильной группы или гидрокарбокисильных групп, содержащих от 1 до 20 углеродных атомов, и их сочетаний;  $m$  обозначает число от 1 до 3,  $n$  обозначает число от 0 до 3,  $p$  обозначает число от 0 до 3, а сумма  $m+n+p$  равна состоянию окисления атома  $M$ , причем в предпочтительном варианте  $m$  обозначает 2,  $n$  обозначает 1 и  $p$  обозначает 1.  $C_p$  может быть замещен сочетанием заместителей, которые могут быть одинаковыми или разными. Неограничивающие примеры заместителей включают водородный атом, линейные, разветвленные и циклические алкильные, алкенильные и арильные радикалы, содержащие от 1 до 20 углеродных атомов каждый.

В другом варианте металлоценовый каталитический компонент отвечает формулам

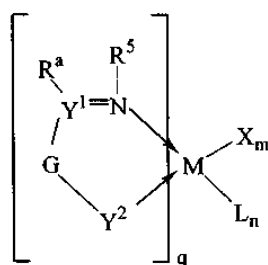


в которых  $Me$  обозначает атом переходного металла групп 4, 5 или 6, лантанида или актиноида; по меньшей мере один  $C_5R'_m$  представляет собой замещенный циклопентадиенил, каждый  $R'$ , который может быть одинаковыми или разными, обозначает водородный атом, алкильный, алкенильный, арильный, алкиларильный или арилалкильный радикал, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов, или два углеродных атома, связанных между собой с образованием части замещенного или незамещенного кольца или колец, содержащих от 4 до 20 углеродных атомов;  $R''$  обозначает один или несколько или сочетание атомов углерода, германия, кремния, фосфора или азота, включающее радикал, соединяющий мостиком два кольца  $(C_5R'_m)$  или соединяющий мостиком одно кольцо  $(C_5R'_m)$  с  $M$ , когда  $p$  обозначает 0, а  $x$  обозначает 1, а в противном случае  $x$  всегда обозначает 0, каждый  $Q$ , которые могут быть одинаковыми или разными, обозначает арильный, алкильный, алкенильный, алкиларильный или арилалкильный радикал, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов, атом галогена или алкоксида,  $Q'$  обозначает алкилиденный радикал, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов,  $s$  обозначает 0 или 1, и когда  $s$  обозначает 0,  $m$  обозначает 5, а  $p$  обозначает 0, 1 или 2, а когда  $s$  обозначает 1,  $m$  обозначает 4, а  $p$  обозначает 1.

Предпочтительными металлоценами являются бис(пентаметилциклопентадиенил)циркони́й дихлорид, бис(пентаметилциклопентадиенил)гафний дихлорид, бис(тетраметилциклопентадиенил)циркони́й дихлорид, (пентаметилциклопентадиенил)циркони́й трихлорид, (тетраметилциклопентадиенил)(трет-бутиламидо)(диметилсилан)титандиметил и (пентаметилциклопентадиенил)(циклопентадиенил)циркони́й дихлорид.

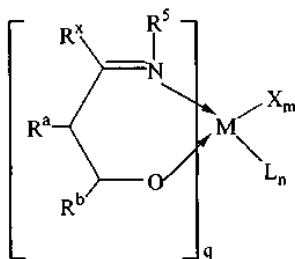
Другие приемлемые комплексы представляют собой комплексные соединения переходных металлов групп с 3 по 10, металлов основной группы 3, лантанидов или актиноидов, содержащие нейтральные, моноанионные, дианионные лиганды, которые могут быть монодентатными, бидентатными, тридентатными или тетрадентатными и которые включают по меньшей мере один атом  $N$ ,  $P$ ,  $O$  или  $S$ . Неограничивающие примеры таких комплексов описаны в WO 96/23010, WO 97/02298, WO 98/30609, WO 99/50313, WO 98/40374, WO 00/50470, WO 98/42664, WO 99/12981, WO 98/27124, WO 00/47592, WO 01/58966 и совместно рассматриваемых заявках PCT 02/02247 и PCT 02/02144.

Комплексы атомов переходных металлов предпочтительного класса представлены общей формулой (I)



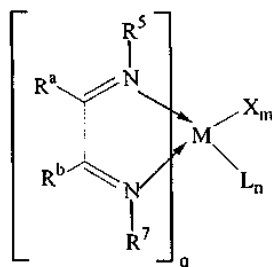
в которой М обозначает Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II] или Pd[II], X обозначает атом или группу, ковалентно- или ионно-связанную с атомом переходного металла М; Y обозначает С или P(R<sup>c</sup>); Y обозначает -O(R<sup>7</sup>), -O (причем в этом случае связь между О и М является ковалентной), -C(R<sup>b</sup>)=O, -C(R<sup>b</sup>)=N(R<sup>7</sup>), -P(R<sup>b</sup>)(R<sup>d</sup>)=N(R<sup>7</sup>) или -P(R<sup>b</sup>)(R<sup>d</sup>)=O; значения каждого из R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>5</sup> и R<sup>7</sup> независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила, замещенного гетерогидрокарбила или SiR'<sub>3</sub>, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила и любые смежные из них могут быть связанными между собой с образованием кольца; G обозначает либо прямую связь между Y<sup>1</sup> и Y<sup>2</sup>, либо обозначает мостиковую группу, которая необязательно содержит третий атом, связанный с М, когда q обозначает 1; L обозначает группу, необязательно связанную с М; n обозначает число от 0 до 5; m обозначает число от 1 до 3, а q обозначает 1 или 2.

Один предпочтительный комплекс отвечает общей формуле (II)



в которой значения R<sup>x</sup> выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила, замещенного гетерогидрокарбила или SiR'<sub>3</sub>, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода или галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила, а все другие заместители имеют указанные выше значения. В комплексе формулы (II) М в предпочтительном варианте обозначает атом металла группы IV, в частности Ti, Zr, атом металла группы VI, в частности Cr, или атом металла группы VIII, в частности Ni, Co или Pd. В предпочтительном варианте R<sup>a</sup> и R<sup>b</sup> связаны между собой с образованием фенила, который в предпочтительном варианте замещен. Предпочтительными заместителями являются C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкил, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>арил и аралкил. Так, в частности, фенильная группа может быть замещена в положении, смежном со связью атома кислорода с трет-бутильной группой или антраценильной группой, которая сама может быть замещенной.

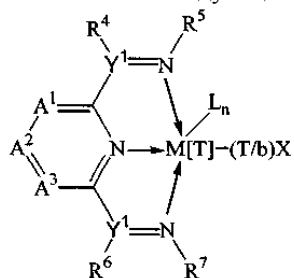
Другой предпочтительный комплекс представляет собой комплекс формулы (III)



в которой М обозначает Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II], Cu[I] или Cu[II]; X обозначает атом или группу, ковалентно- или ионно-связанную с атомом переходного металла М; значения каждого из R<sup>a</sup> и R<sup>b</sup> независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила, замещенного гетерогидрокарбила или SiR'<sub>3</sub>, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила, и R<sup>a</sup> и R<sup>b</sup> могут быть связаны между собой с образованием кольца; каждый из R<sup>5</sup> и R<sup>7</sup> имеет указанные выше значения; а L обозначает группу, возможно связанную с М; n обозначает число от 0 до 5; m обо-

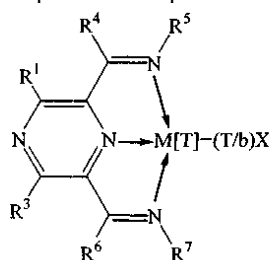
значает число от 1 до 3, а q обозначает 1 или 2. В предпочтительном варианте M обозначает Fe, Ni или Pd.

Особенно предпочтительный комплекс отвечает следующей формуле (IV):

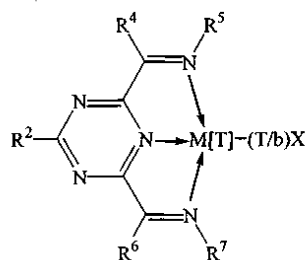


в которой M[T] обозначает Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II] или Pd[II]; X обозначает атом или группу, ковалентно- или ионно-связанную с атомом переходного металла M; T обозначает состояние окисления атома переходного металла M, а b обозначает валентность атома или группы X; Y<sup>1</sup> обозначает C или P(R<sup>c</sup>), каждый с A<sup>1</sup> по A<sup>3</sup> независимо обозначает N, P или CR при условии, что по меньшей мере один из них обозначает CR; значения каждого из R, R<sup>c</sup>, R<sup>4</sup> и R<sup>6</sup> независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила, замещенного гетерогидрокарбила или SiR'<sub>3</sub>, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила; а каждый из R<sup>5</sup> и R<sup>7</sup> имеет указанные выше значения.

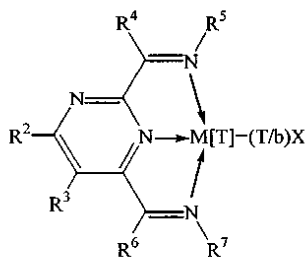
Предпочтительный Y<sup>1</sup> обозначает C. В предпочтительном варианте каждый с A<sup>1</sup> по A<sup>3</sup> независимо обозначает CR, где значения каждого R приведены выше. В других предпочтительных вариантах как A<sup>1</sup>, так и A<sup>3</sup> обозначают N, а A<sup>2</sup> обозначает CR, или один из с A<sup>1</sup> по A<sup>3</sup> обозначает N, а другие независимо обозначают CR. Примеры таких вариантов включают следующее:



Формула (IVa)



Формула (IVb)

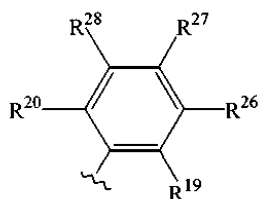


Формула (IVc)

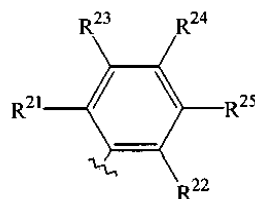
в которых каждый из R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup> независимо обозначает H или C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкил, арил или аралкил.

В общем в вышеприведенных формулах предпочтительные значения R<sup>5</sup> и R<sup>7</sup> независимо выбирают из замещенных и незамещенных алициклических, гетероциклических и ароматических групп, например из фенила, 1-нафтила, 2-нафтила, 2-метилфенила, 2-этилфенила, 2,6-диизопропилфенила, 2,3-диизопропилфенила, 2,4-диизопропилфенила, 2,6-ди-н-бутилфенила, 2,6-диметилфенила, 2,3-диметилфенила, 2,4-диметилфенила, 2-трет-бутилфенила, 2,6-дифенилфенила, 2,4,6-триметилфенила, 2,6-трифторметилфенила, 4-бром-2,6-диметилфенила, 3,5-дихлор-2,6-диэтилфенила и 2,6-бис(2,6-диметилфенил)фенила, циклогексила, пирролила, 2,5-диметилпирролила и пиридинила.

В предпочтительном варианте R<sup>5</sup> представлен группой P, а R<sup>7</sup> представлен группой Q, которые выглядят следующим образом:



Группа Р



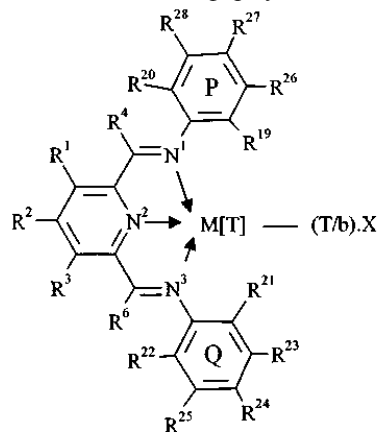
Группа Q

в которых значения каждого с  $R^{19}$  по  $R^{28}$  независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила; когда любые два или большее число с  $R^1$  по  $R^4$ ,  $R^6$  и с  $R^{19}$  по  $R^{28}$  обозначают гидрокарбил, замещенный гидрокарбил, гетерогидрокарбил или замещенный гетерогидрокарбил, эти два или большее число радикалов могут быть связаны с образованием одного или нескольких циклических заместителей.

В предпочтительном варианте по меньшей мере один из  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$  и  $R^{22}$  обозначает гидрокарбил, замещенный гидрокарбил, гетерогидрокарбил или замещенный гетерогидрокарбил. В более предпочтительном варианте по меньшей мере один из  $R^{19}$  и  $R^{20}$  и по меньшей мере один из  $R^{21}$  и  $R^{22}$  обозначают гидрокарбил, замещенный гидрокарбил, гетерогидрокарбил или замещенный гетерогидрокарбил. В наиболее предпочтительном варианте значения всех из  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$  и  $R^{22}$  независимо выбирают из гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила. Предпочтительные значения каждого из  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$  и  $R^{22}$  независимо выбирают из метила, этила, н-пропила, изо-пропила, н-бутила, втор-бутила, трет-бутила, н-пентила, неопентила, н-гексила, 4-метилпентила, н-октила, фенила и бензила.

Предпочтительные значения  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  и  $R^{28}$  независимо выбирают из водородного атома и гидрокарбила с  $C_1$  по  $C_8$ , например из метила, этила, н-пропила, н-бутила, трет-бутила, н-гексила, н-октила, фенила и бензила.

Особенно предпочтительный комплекс отвечает формуле Z



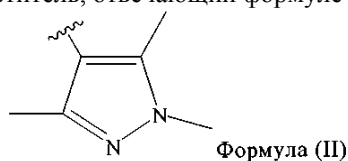
Формула Z

у которой все заместители указаны выше. Предпочтительными комплексами являются 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl<sub>2</sub> и 2,6-диацетилпиридинбис(2,6-диизопропиланил)FeCl<sub>2</sub>.

В альтернативном варианте, применимом ко всем вышеприведенным структурам,  $R^5$  обозначает группу, отвечающую формуле  $-NR^{29}R^{30}$ , а  $R^7$  обозначает группу, отвечающую формуле  $-NR^{31}R^{32}$ , в которых значения каждого из с  $R^{29}$  по  $R^{32}$  независимо выбирают из атомов водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила или замещенного гетерогидрокарбила, и они могут быть связаны с образованием одного или нескольких циклических заместителей. Примеры таких соединений описаны в WO 00/50470.

Другими предпочтительными заместителями как для  $R^5$ , так и для  $R^7$  являются пиразолильные группы, как это изложено в совместно рассматриваемой заявке РСТ 02/02247.

Особенно предпочтителен заместитель, отвечающий формуле (II)



Формула (II)

Атом или группа, обозначенная как X в вышеописанных комплексах, может быть выбрана, например, из галогенидной, сульфатной, нитратной, тиолатной, тиюкарбоксилатной, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, гидридной, гид-

рокарбилоксидной, карбоксилатной, гидрокарбильной, замещенной гидрокарбильной, гетерогидрокарбильной и  $\beta$ -дикетонатных. Примерами таких атомов или групп являются хлоридная, бромидная, метильная, этильная, пропильная, бутильная, октильная, децильная, фенильная, бензильная, метоксидная, этоксидная, изопропоксидная, тозилатная, трифлатная, формиатная, ацетатная, феноксидная и бензоатная. Предпочтительными примерами атома или группы X в соединениях формулы (I) являются галогенидная, например хлоридная, бромидная; гидридная; гидрокарбилоксидная, например метоксидная, этоксидная, изопропоксидная, феноксидная; карбоксилатная, например формиатная, ацетатная, бензоатная; гидрокарбильная, например метильная, этильная, пропильная, бутильная, октильная, децильная, фенильная, бензильная; замещенная гидрокарбильная; гетерогидрокарбильная; тозилатная и трифлатная. В предпочтительном варианте X выбирают из галогенида, гидрокарбила. Особенно предпочтителен хлорид.

L может обозначать, например, остаток простого эфира, такого как тетрагидрофуран и диэтиловый эфир, спирта, такого как этанол и бутанол, первичного, вторичного или третичного амина или фосфина.

В каталитической системе роста цепи необязательно используют приемлемый активатор. Активаторное соединение для катализатора по настоящему изобретению целесообразно выбирать из алюмоорганических соединений и гидрокарбилборных соединений, причем он может включать больше одного из этих соединений. Приемлемые алюмоорганические соединения включают алюмоалкильные соединения, например триметилалюминий, триэтилалюминий, трибутилалюминий, три-*n*-октилалюминий, этилалюминий дихлорид, диэтилалюминий хлорид и алюмоксаны. Алюмоксаны в данной области техники хорошо известны в виде как правило олигомерных соединений, которые могут быть получены регулируемым добавлением воды к алюмоалкильному соединению, например к триметилалюминию. Такие соединения могут быть линейными, циклическими или их смесями. Технически доступные алюмоксаны обычно представляют собой, как полагают, смеси линейных и циклических соединений. Циклические алюмоксаны могут быть представлены формулой  $[R^{16}AlO]_s$ , а линейные алюмоксаны - формулой  $R^{17}(R^{18}AlO)_s$ , в которых s обозначает число от примерно 2 до 50 и у которых  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  и  $R^{18}$  обозначают гидрокарбильные группы, предпочтительно алкильные группы с  $C_1$  по  $C_6$ , например метильные, этильные или бутильные группы. Алюмоорганическое соединение другого приемлемого типа представляет собой трис(пентафторфенил)алюминий.

Примерами приемлемых гидрокарбилборных соединений служат диметилфениламмонийтетра(фенил)борат, тритилтетра(фенил)борат, трифенилбор, диметилфениламмонийтетра(пентафторфенил)борат, натрийтетраakis[(бис-3,5-трифторметил)фенил]борат,  $H^+(OEt_2)[(бис-3,5-трифторметил)фенил]борат$ , тритилтетра(пентафторфенил)борат и трис(пентафторфенил)бор.

В общем установлено, что используемое количество должно быть достаточным для того, чтобы на атом переходного металла комплекса переходного металла приходилось от 0,1 до 20000 атомов, предпочтительно от 1 до 2000 атомов алюминия или бора.

При необходимости комплексы, используемые при выполнении настоящего изобретения, могут включать больше одного из вышеупомянутых атомов переходного металла групп с 3 по 10, металла основной группы 3, лантанида или актиноида. Катализатор может включать, например, смесь комплекса 2,6-диацетилпиридинбис(2,6-диизопропиланил)FeCl<sub>2</sub> и комплекса 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl<sub>2</sub> или смесь 2,6-диацетилпиридин(2,6-диизопропиланил)CoCl<sub>2</sub> и 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl<sub>2</sub>. В дополнение к упомянутому одному или нескольким указанным соединениям переходных металлов, катализаторы по настоящему изобретению могут также включать одно или несколько соединений переходных металлов или катализаторов других типов.

Комплексы по настоящему изобретению могут быть не нанесены или нанесены на материал подложки, например на диоксид кремния, диоксид кремния/оксид алюминия, магнийхлорид, цеолиты, оксид алюминия или диоксид циркония, на полимер или форполимер, например на полиэтилен, полистирол или поли(аминостирол), или на другой гетерогенный катализатор. В другом варианте как комплексы, так и активаторы совместно наносят на материал подложки, полимер или форполимер.

В реакции роста цепи, проиллюстрированной в уравнении 3, можно использовать неразбавленную цинкалкильную среду или можно использовать углеводородный растворитель/разбавитель, такой как толуол или гептан. Когда цепь наращивают за счет этилена, в качестве растворителя или соразтворителя можно использовать высшие альфа-олефины  $C_3$ - $C_{20+}$ , такие как 1-октен. Реакционную температуру можно варьировать от приблизительно комнатной температуры - 20°C до 150°C. Манометрическое давление этилена можно варьировать от примерно 15 до примерно 1500 фунтов/кв.дюйм.

Значение мольного соотношения между атомом переходного металла и цинкалкилом можно варьировать от примерно  $1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-1}$ , предпочтительно от примерно  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-2}$ , а более предпочтительно в интервале от  $2 \times 10^{-6}$  до  $5 \times 10^{-3}$ .

Когда реакцию роста цепи проводят с использованием некоторых катализаторов, то с целью избежать индукционного периода катализатор целесообразно активировать. Один удобный метод состоит в инкубировании катализатора в отдельном сосуде в растворе алюмоксана в течение примерно 5 мин при 20°C. Последующее добавление к цинкалкилу позволяет вызвать немедленное поглощение этилена.

Как продемонстрировано приведенными ниже примерами, альфа-олефины с  $C_2$  по  $C_{20}+$  могут быть выделены из цинкальких соединений каталитическим замещением, например с Ni катализатором, с использованием этилена и/или других альфа-олефинов в качестве замещающего олефина. По другому варианту продукты роста цепи могут быть окислены до цинкалькихпероксидных промежуточных продуктов, окислены и гидролизированы с использованием известных методов с получением линейных первичных спиртов или использованы в известных методах получения других специальных материалов.

Изобретение далее проиллюстрировано, хотя ими их список не следует считать ограниченным следующими общими методами и примерами.

#### Примеры

Манипулирование комплексами, цинкалькими и необязательными активаторами, а также сборку и разборку реакторов осуществляли в азотной атмосфере. Использовали этилен полимерной чистоты, который не подвергали очистке. 2,6-бис[1-(2,6-Диизопропилфенил)имино)этил]пиридинжелезо(II) хлорид и 2,6-бис[1-(2,6-диизопропилфенил)имино)этил]пиридинкобальт(II) хлорид получали в соответствии с нашим признанием способом, описанным в WO 99/12981. 2,4-бис[(2,6-Диизопропилфенилимино)бензил]-6-метилпиримидинжелезо(II) хлорид получали в соответствии со способом, описанным в GB 0100249. Комплекс, использованный в примере 14, получали в соответствии со способом по WO 00/50470. Комплекс, использованный в примере 15, получали в соответствии со способом по GB 0112023.

бис(н-Бутилциклопентадиенил)цирконий дихлорид и [1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-2,3-диметилбутadiен]никель(II) бромид получали в соответствии с признанными литературными методами. MAO (10 мас.% в толуоле) получали от фирмы Witco. бис(Циклопентадиенил)цирконий дихлорид, бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий дихлорид, ацетилацетонат никеля(II), триметилалюминий (2M в толуоле), додекан (безводный), циклогексан (безводный) и нонан (безводный) получали от фирмы Aldrich. Ундекан получали от фирмы Aldrich и перед применением дистиллировали над  $CaH_2$ . Раствор диэтилцинка получали от фирмы Acros (0,87M в толуоле) или Aldrich (1,1M в толуоле или гептане). рац-Этиленбис(инденил)цирконий(IV) дихлорид и нафтенат никеля получали от фирмы Strem Chemical. Использовали 1-гексен (98,07%-ной чистоты) от фирмы BP.

#### Пример А. Синтез дигексилцинка.

н-Гексилмагнийхлорид получали добавлением в течение 30-минутного периода раствора 1-хлоргексана (13 г, 108 ммоль, профильтрованный через нейтральный активный оксид алюминия) в 50 мл диэтилового эфира к 3,2 г Mg в 40 мл диэтилового эфира. В течение последующих 2 ч смесь кипятили с обратным холодильником. Раствор переносили в течение 30-минутного периода в 53 мл 1,0M раствора  $ZnCl_2$  (53 ммоль) в диэтиловом эфире и реакционную смесь перемешивали в течение ночи. Смесь фильтровали и оставшиеся соли дважды промывали 100 мл диэтилового эфира. Объединенные фильтраты концентрировали удалением под вакуумом растворителя. Вакуумной перегонкой (0,08 мбар, 68°C) получали дигексилцинк с 63%-ным выходом в виде бесцветной жидкости (7,83 г, 33,2 ммоль).

$^1H$ -ЯМР (250 МГц,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  1,57 (широкий квинтет, 2H,  $Zn-CH_2-CH_2-$ ,  $^3J = 7$  Гц), 1,36-1,28 (m, 6H,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 0,93 (широкий t, 3H,  $-CH_3$ ,  $^3J = 7$  Гц), 0,29 (t, 2H,  $Zn-CH_2-$ ,  $^3J = 7$  Гц).

$^{13}C$ -ЯМР (62,9 МГц,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  36,6, 32,3, 26,7, 23,1, 16,3, 14,4.

Пример 1. Катализируемый рост цепи с использованием железопиридилбисиминового катализатора.

А). Приготовление раствора катализатора.

В колбу Шленка загружали 2,6-бис[1-(2,6-диизопропилфенил)имино)этил]пиридинжелезо(II) хлорид (31 мг; 0,050 ммоль) и 24 мл толуола. В образовавшийся бесцветный раствор добавляли MAO (3,0 мл), получая прозрачный оранжевый раствор, который при комнатной температуре перемешивали в течение 5 мин.

Б). Реакция роста цепи.

В 500-миллилитровую колбу Шленка загружали толуол (50 мл) и диэтилцинк (2,5 мл 0,87M раствора в гексане). В колбе Шленка с уплотнительным средством (suba seal) создавали вакуум и ее заполняли этиленом (повышенное давление: 0,75 бара). В имевшуюся смесь инжестировали 2,5 мл раствора катализатора, приготовленного согласно разделу А (содержавшего 5,0 мкмоль Fe) с получением бледно-желтого раствора. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 30 мин, вследствие чего в течение 1 мин протекал экзотермический процесс. По истечении 15 мин реакционная смесь становилась вязкой и мутной, а температура падала. По прошествии 30 мин реакцию останавливали гидролизом 50 мл разбавленного раствора HCl (2M). Осажденный полимер отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили в течение ночи в вакуумном сушильном шкафу (60°C) и анализировали ГПХ и  $^1H$ -ЯМР. Органическую фракцию фильтрата отделяли, сушили  $MgSO_4$  и фильтровали. Содержание алкана в этой органической фракции определяли газовой хроматографией с использованием 2,2,4,4,6,8,8-гептаметилнонана в качестве внутреннего эталона.

На фиг. 1 показан ГПХ след нерастворимой в толуоле фракции ( $M_N=600$ ,  $M_W=700$ , ПДИ=1,1, активность составляла 1000 г/ммоль·ч·бар) совместно с ГПХ для полиэтилена, полученного в аналогичных условиях, но в отсутствии диэтилцинка ( $M_N=10000$ ,  $M_W=192000$ , ПДИ=19,2, активность составляла 1200



г/ммоль·ч·бар).  $^1\text{H}$ -ЯМР-анализ продукта, полученного в присутствии диэтилцинка, показывает, что продукт был полностью насыщенным (43,6 метильных и 0,2 винильных концевых групп на 1000 С). ГХ-анализ растворимой в толуоле фракции подтверждал наличие алканов с четным числом углеродных атомов.

Пример 2. Влияние повышения концентрации диэтилцинка на катализируемый рост цепи при использовании железопиридилбисиминового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние концентрации диэтилцинка на катализируемый рост цепи (1 мкмоль комплекса Fe, использованного в примере 1, 100 экв. MAO, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 30 мин, КТ).

На фиг. 2 показано распределение алканов с четным числом углеродных атомов (определяли с помощью ГХ) в толуольных растворах, приготовленных с 2200 экв. диэтилцинка (активность составляла 2800 г/ммоль·ч·бар), 4400 экв. диэтилцинка (активность составляла 3000 г/ммоль·ч·бар) и 8700 экв. диэтилцинка (активность составляла 2000 г/ммоль·ч·бар).

Пример 3. Зависящий от времени катализируемый рост цепи при использовании железопиридилбисиминового катализатора.

А). Приготовление раствора катализатора.

В колбу Шленка загружали комплекс Fe, использованный в примере 1 (12 мг; 0,020 ммоль), и 24 мл толуола. В бесцветный раствор добавляли MAO (1,2 мл), получая прозрачный оранжевый раствор, который при комнатной температуре перемешивали в течение 5 мин.

Б). Реакция роста цепи.

В 250-миллилитровую снабженную рубашкой двугорлую круглодонную колбу загружали толуол (50 мл), 0,40 мл перегнанного ундекана и диэтилцинк (4,0 мл 0,87М раствора в гексане).

Эта колба была снабжена уплотнительными средствами (suba seal), термометром и водяным охлаждением, в ней создавали вакуум и ее заполняли этиленом (повышенное давление: 0,75 бар). В раствор инжигировали 2,5 мл раствора катализатора, приготовленного согласно разделу А (содержавшего 2,0 мкмоль Fe), с получением бледно-желтого раствора. В течение 30 с после инжигирования катализатора температура возрастала с 19 до 32°C, после чего температура снижалась. За ходом реакции следили отбором из реакционной смеси проб (~2 мл) посредством полой иглы. Пробы гидролизуют 2 мл разбавленного раствора HCl (2М) и с помощью ГХ с использованием ундекана в качестве внутреннего эталона определяли содержание алкана в толуольной фракции. По истечении 8 мин реакционная смесь становилась вязкой и мутной. По прошествии 20 мин реакцию останавливали гидролизом 50 мл разбавленного раствора HCl (2М). ГХ анализ проб с 1 по 7 показывал наличие алканов с четным числом углеродных атомов с пуассоновским распределением (см. приведенную ниже табл. 1 и фиг. 3).

Таблица 1

Выход (мг) разных алканов ( $\text{C}_8$ - $\text{C}_{34}$ ) в пробах с 1 по 7							
Проба	$\text{C}_8$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{12}$	$\text{C}_{14}$	$\text{C}_{16}$	$\text{C}_{18}$	$\text{C}_{20}$
1 (2 мин)	120,2	186,4	226,1	219,5	186,6	130,5	85,5
2 (4 мин)	58,7	108,0	170,0	215,2	232,1	220,1	188,7
3 (6 мин)	32,9	57,4	104,3	154,0	193,9	214,8	215,5
4 (9 мин)	17,4	28,9	58,6	99,6	145,6	187,4	218,1
5 (12 мин)	16,6	18,5	38,5	69,7	110,1	154,7	198,1
Проба	$\text{C}_8$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{12}$	$\text{C}_{14}$	$\text{C}_{16}$	$\text{C}_{18}$	$\text{C}_{20}$
6 (15 мин)	9,8	15,3	31,8	58,8	95,5	137,4	179,3
7 (18 мин)	14,8	13,4	27,5	51,1	84,2	123,8	166,0
Проба	$\text{C}_{22}$	$\text{C}_{24}$	$\text{C}_{26}$	$\text{C}_{28}$	$\text{C}_{30}$	$\text{C}_{32}$	$\text{C}_{34}$
1 (2 мин)	50,9	28,4	15,3	7,8	4,0		
2 (4 мин)	148,8	108,3	74,4	48,7	30,7	19,1	11,6
3 (6 мин)	199,8	170,4	136,3	103,8	75,8	54,1	37,7
4 (9 мин)	234,4	232,6	215,7	189,5	159,3	129,6	99,7
5 (12 мин)	233,7	253,8	255,2	242,4	220,2	189,4	141,3
6 (15 мин)	213,7	232,9	233,2	220,1	199,0	172,6	132,6
7 (18 мин)	203,3	225,9	229,7	219,4	200,0	173,7	133,8

Пример 4. Катализируемый рост цепи при использовании цирконоцена.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние

бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий дихлорида ( $\text{ZrCp}^*_2\text{Cl}_2$ ) на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль  $\text{ZrCp}^*_2\text{Cl}_2$ , 100 экв. МАО, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 30 мин, КТ).

На фиг. 4 показаны ГПХ следы не растворимых в толуоле фракций, полученных с использованием 440 экв. диэтилцинка ( $M_N=1600$ ,  $M_W=12000$ , ПДИ=7,7, активность составляла 3500 г/ммоль·ч·бар), 1750 экв. диэтилцинка ( $M_N=700$ ,  $M_W=1500$ , ПДИ=2,2, активность составляла 2600 г/ммоль·ч·бар) и в отсутствие диэтилцинка ( $M_N=9300$ ,  $M_W=72000$ , ПДИ=7,7, активность составляла 1200 г/ммоль·ч·бар).  $^1\text{H}$ -ЯМР-анализ показывает, что продукт, полученный в присутствии диэтилцинка, был полностью насыщенным (14,9 метильных и 0,2 винильных концевых групп на 1000 С для реакции с 440 экв.  $\text{ZnEt}_2$  и 37,5 метильных и 0,1 винильных концевых групп на 1000 С для реакции с 1750 экв.  $\text{ZnEt}_2$ ).

Пример 5. Катализируемый рост цепи при использовании металлоценового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние рац-этиленбис(инденил)цирконий(IV) дихлорида (рац-(EBI) $\text{ZrCl}_2$ ) на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль рац-(EBI) $\text{ZrCl}_2$ , 100 экв. МАО, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 30 мин, КТ).

На фиг. 5 показаны ГПХ следы не растворимых в толуоле фракций, полученных с использованием 440 экв. диэтилцинка ( $M_N=800$ ,  $M_W=1600$ , ПДИ=1,9, активность составляла 2400 г/ммоль·ч·бар) и в отсутствие диэтилцинка ( $M_N=66000$ ,  $M_W=261000$ , ПДИ=3,9, активность составляла 1300 г/ммоль·ч·бар).  $^1\text{H}$ -ЯМР-анализ показывает, что продукт, полученный в присутствии диэтилцинка, был полностью насыщенным (31,9 метильных и 0,2 винильных концевых групп на 1000 С).

Пример 6. Катализируемый рост цепи при использовании металлоценового катализатора.

В эксперименте, аналогичном тому, который описан в примере 3, отбирали пробы из реакционной смеси, содержавшей (рац-(EBI) $\text{ZrCl}_2$ ) и диэтилцинк (2 мкмоль рац-(EBI) $\text{ZrCl}_2$ , 100 экв. МАО, 2200 экв.  $\text{ZnEt}_2$ , 1 бар этилена, 50 мл толуола, КТ). Только в первой пробе, отобранной после 2,5 мин, содержались растворимые в толуоле алканы с распределением, показанным на фиг. 6 совместно с ГХ-следом из сравнительного эксперимента с FeI (см. пример 3).

Пример 7. Катализируемый рост цепи при использовании Ni( $\alpha$ -дииминового) катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние [1,4-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-2,3-диметилбутadiен]никель(II) бромид ((ДАБ)NiBr $_2$ ) на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль (ДАБ)NiBr $_2$ , 100 экв. МАО, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 1 ч, КТ).

На фиг. 7 показаны ГПХ следы полимера, полученного с 440 экв. диэтилцинка ( $M_N=23000$ ,  $M_W=67000$ , ПДИ=2,9, активность составляла 250 г/ммоль·ч·бар), с 1750 экв. диэтилцинка ( $M_N=4300$ ,  $M_W=8400$ , ПДИ=1,9, активность составляла 300 г/ммоль·ч·бар) и в отсутствие диэтилцинка ( $M_N=193000$ ,  $M_W=435000$ , ПДИ=2,3, активность составляла 300 г/ммоль·ч·бар).

Фиг. 8 показывает, что в этих реакциях диэтилцинк на степень разветвления не влияет.

Пример 8. Катализируемый рост цепи при использовании железопиридилбисиминового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние 2,4-бис[(2,6-диизопропилфенилимино)бензил]-6-метилпиридинжелезо(II) хлорида ( $\text{N}_4\text{FeI}$ ) на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль  $\text{N}_4\text{FeI}$ , 100 экв. МАО, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 30 мин, КТ). Этот продукт состоял из растворимых в толуоле алканов с четным числом углеродных атомов (>95%) с распределением, представленным на фиг. 9.

Пример 9. Катализируемый рост цепи при использовании кобальтпиридилбисиминового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние 2,6-бис[1-((2,6-диизопропилфенил)имино)этил]пиридинкобальт(II) хлорида на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль Co, 100 экв. МАО, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 30 мин, КТ).

На фиг. 10 показаны ГПХ следы не растворимых в толуоле фракций, полученных с 500 экв. диэтилцинка ( $M_N=1800$ ,  $M_W=3500$ , ПДИ=2,0, активность составляла 600 г/ммоль·ч·бар) и в отсутствие диэтилцинка ( $M_N=3300$ ,  $M_W=11000$ , ПДИ=3,2). Данные  $^1\text{H}$ -ЯМР и ГХ анализа показывают, что 85% продукта, полученного в реакции с 500 экв. диэтилцинка, были полностью насыщенными (11,3 метильных и 1,3 винильных концевых групп на 1000 С).

Пример 10. Замещение 1-гексена в дигексилцинке.

В 250-миллилитровой колбе Шленка с уплотнительным средством (suba seal), содержащей 645 мг дигексилцинка (2,74 ммоль) и 40 мл толуола, создавали вакуум и ее заполняли этиленом (повышенное давление: 0,75 бар). В имевшийся раствор инжигировали раствор 35,4 мг Ni(acac) $_2$  (0,138 ммоль) в 3 мл толуола. Проводили реакцию с отбором время от времени проб, их гидролизом 2М HCl и сопоставлением содержания гексана и 1-гексена в толуольной фракции (определяли с помощью ГХ), как это представлено на фиг. 11.

Пример 11. Катализируемый рост цепи с последующим цепным замещением  $\alpha$ -олефинов в диалкилцинке.

Смесь диалкилцинка получали проведением реакции, аналогичной описанной в примере 1 (2 мкмоль FeI, 1750 экв.  $\text{ZnEt}_2$ , 100 экв. МАО, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 8 мин, КТ). По истечении 8 мин реак-

ции содержимое колбы Шленка переносили в другой сосуд Шленка, содержащий сухой диоксид кремния. По прошествии 15 мин перемешивания толуольный раствор фильтровали в колбу Шленка, содержащую раствор  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (0,35 ммоль) в 10 мл толуола, находившуюся под давлением этилена 1 бар. После 30 мин реакционную смесь гидролизovali добавлением 50 мл 2М  $\text{HCl}$ . ГХ-анализ толуольного раствора (фиг. 12) демонстрировал распределение, включая 75% 1-алкенов с четным числом углеродных атомов и 25% алканов с четным числом углеродных атомов.

Пример 12. Замещение этилена в диэтилцинке 1-гексеном.

Толстостенную пробирку Фишера-Портера, содержащую 8,0 мл диэтилцинка, 1,0 мл нонана и 15,5 мл 1-гексена, три раза продували этиленом (1 бар), брали пробу ( $t_0$ ), выдерживали в течение 1,0 ч при 60°C под давлением этилена 100 фунтов/кв.дюйм, охлаждали до комнатной температуры и отбирали пробу ( $t=60$  мин). В раствор, находившийся в пробирке Фишера-Портера, добавляли нафтената никеля (0,66 мл  $1,26 \times 10^{-2}$  М раствора в додекане) и перемешивали в течение 1,0 ч при комнатной температуре, отбирали пробу ( $t=120$  мин), находившееся над раствором газовое пространство три раза продували азотом (1 бар), создавали давление азота 100 фунтов/кв.дюйм, затем выдерживали при 60°C в течение 1 ч и отбирали пробу ( $t=180$  мин). Пробы гидролизovali и с помощью ГХ анализировали на гексен и гексан. Количество гексана соответствовало количеству остатков гексилцинка, образовавшихся в результате замещения этилена в диэтилцинке. Степень замещения представлена в табл. 2.

Таблица 2

Гексеновое замещение Et-Zn, катализируемое 43 ч/млн Ni

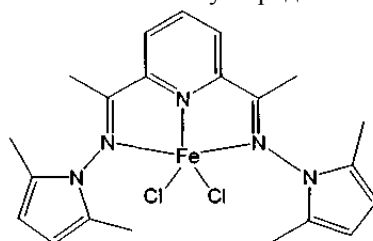
Общее время (мин)	Группы R-Zn в виде гексила (%)
0	0,00
60	0,41
120	15,14
180	31,49

Пример 13. Катализируемый рост цепи при использовании металлоценового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние бис(н-бутилциклопентадиенил)цирконий дихлорида ( $\text{Zr}(\text{CpBu})_2\text{Cl}_2$ ) на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль рац-(EBI) $\text{ZrCl}_2$ , 2000 экв.  $\text{ZnEt}_2$ , 100 экв. MAO, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 30 мин, КТ). Продукт состоял из растворимых в толуоле алканов с четным числом углеродных атомов (>95%) с распределением, продемонстрированным на фиг. 13.

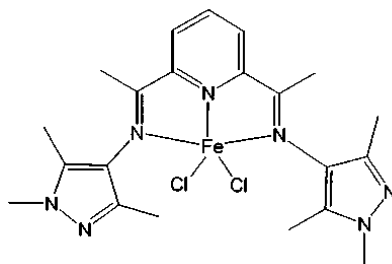
Пример 14. Катализируемый рост цепи при использовании железопиридилбисиминового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние приведенного ниже железопиридилбисиминового комплекса на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль Fe, 2000 экв.  $\text{ZnEt}_2$ , 100 экв. MAO, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 30 мин, КТ). ГХ-анализ растворимой в толуоле фракции демонстрировал ряд олигомеров, из которых 75% приходились на алканы с четным числом углеродных атомов и 25% - на алкены с четным числом углеродных атомов.



Пример 15. Катализируемый рост цепи при использовании железопиридилбисиминового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние приведенного ниже железопиридилбисиминового комплекса на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль Fe, 2000 экв.  $\text{ZnEt}_2$ , 100 экв. MAO, 1 бар этилена, 50 мл толуола, 30 мин, КТ). ГХ-анализ растворимой в толуоле фракции демонстрировал ряд олигомеров, из которых 70% приходились на алканы с четным числом углеродных атомов и 30% - на алкены с четным числом углеродных атомов.



# ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция, используемая для получения альфа-олефинов, спиртов, смазок, химикатов особого назначения, фармацевтических препаратов, каталитических систем, полимерных промежуточных продуктов или полимерных материалов, включающая совокупность цинкальکیلных соединений и одного или более комплексов металлов, выбранных из переходного металла 3-10 группы, металла 3 основной группы, комплексного соединения лантанида или актиноида, и необязательно приемлемый активатор, где молярное соотношение указанного комплекса металла к цинкальکیلлу находится в пределах от примерно  $1 \times 10^{-7}$  до  $1 \times 10^{-1}$  и где алкильные группы большей части цинкальکیلных соединений распределяются согласно статистическому распределению по длинам цепей.

2. Композиция по п.1, где по меньшей мере один или более комплексов содержат нейтральный, моноанионный или дианионный лиганд, который может быть монодентантным, бидентантным, тридентантным или тетрадентантным и который включает по меньшей мере один атом N, P, O или S.

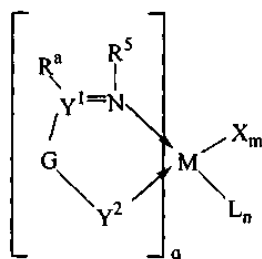
3. Композиция по п.1, где по меньшей мере один или более комплексов включают металлоцен, имеющий один или более незамещенных или замещенных циклопентадиенилов или циклопентадиенильных остатков в сочетании с переходным металлом 3-6 группы, металлом основной группы 3, лантанидом или актиноидом.

4. Композиция по п.1 или 2, где для длин цепей до примерно 200 углеродных атомов статистическое распределение представляет собой распределение Пуассона.

5. Композиция по п.1 или 2, где для длин цепей до примерно 50000 углеродных атомов статистическое распределение представляет собой распределение Шульца-Флори.

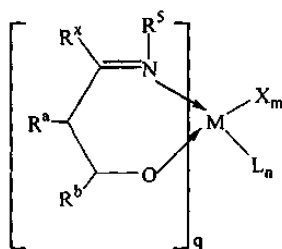
6. Композиция по п.1 или 2, где статистическое распределение находится между распределениями, охарактеризованными статистикой Шульца-Флори и Пуассона.

7. Композиция по любому из предшествующих пунктов, где по меньшей мере один или более комплексов включают комплекс формулы (1)



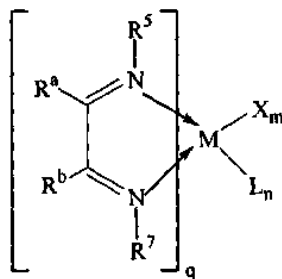
в которой M обозначает Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II], X обозначает атом или группу, ковалентно- или ионно-связанную с атомом переходного металла с M; Y<sup>1</sup> обозначает C или P(R<sup>b</sup>); Y<sup>2</sup> обозначает -O(R<sup>7</sup>), -O (причем в этом случае связь между O и M является ковалентной), -C(R<sup>b</sup>)=O, -C(R<sup>b</sup>)=N(R<sup>7</sup>), -P(R<sup>b</sup>)(R<sup>d</sup>)=N(R<sup>7</sup>) или -P(R<sup>b</sup>)(R<sup>d</sup>)=O; значения каждого из R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup>, R<sup>5</sup> и R<sup>7</sup> независимо выбирают из водорода, галогена, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, замещенного C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила или SiR'<sub>3</sub>, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода, галогена, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, замещенного C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, и любые смежные из них могут быть связаны между собой с образованием кольца; G обозначает либо прямую связь между Y<sup>1</sup> и Y<sup>2</sup>, либо обозначает мостиковую группу, которая необязательно содержит третий атом, связанный с M, когда q обозначает 1; L обозначает группу, возможно связанную с M; n обозначает число от 0 до 5; m обозначает число от 1 до 3, а q обозначает 1 или 2.

8. Композиция по любому из пп.1-6, где по меньшей мере один или более комплексов включают комплекс формулы (II)



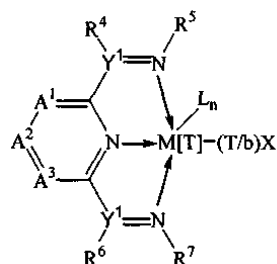
в которой М обозначает Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II], X обозначает атом или группу, ковалентно- или ионно-связанную с атомом переходного металла М; значения каждого из R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>x</sup> и R<sup>5</sup> независимо выбирают из водорода, галогена, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, замещенного C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила или SiR'<sub>3</sub>, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода, галогена, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, замещенного C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила и любые смежные из них могут быть связаны между собой с образованием кольца; L обозначает группу, возможно связанную с М; n обозначает число от 0 до 5; m обозначает число от 1 до 3, а q обозначает 1 или 2.

9. Композиция по любому из пп.1-6, где по меньшей мере один или более комплексов включают комплекс формулы (III)



в которой М обозначает Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II], Cu[I], Cu[II]; X обозначает атом или группу, ковалентно- или ионно-связанную с атомом переходного металла М; значения каждого из R<sup>a</sup> и R<sup>b</sup> независимо выбирают из водорода, галогена, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, замещенного C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила или SiR'<sub>3</sub>, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода, галогена, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, замещенного C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, и R<sup>a</sup> и R<sup>b</sup> могут быть связаны между собой с образованием кольца; каждый из R<sup>5</sup> и R<sup>7</sup> имеют указанные выше значения; а L обозначает группу, возможно связанную с М; n обозначает число от 0 до 5; m обозначает число от 1 до 3, а q обозначает 1 или 2.

10. Композиция по любому из пп.1-6, где по меньшей мере один или более комплексов включают комплекс формулы (IV)

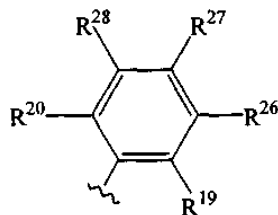


в которой М[Т] обозначает Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], Pd[II]; X обозначает атом или группу, ковалентно- или ионно-связанную с атомом переходного металла М; Т обозначает состояние окисления атома переходного металла М, а b обозначает валентность атома или группы Х; Y<sup>1</sup> обозначает С или Р(R<sup>c</sup>), каждый с А<sup>1</sup> по А<sup>3</sup> независимо обозначает N или Р или CR при условии, что по меньшей мере один обозначает CR; и значения каждого из R, R<sup>c</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> и R<sup>7</sup> независимо выбирают из водорода, галогена, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, замещенного C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила или SiR'<sub>3</sub>, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода, галогена, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила, замещенного C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>гидрокарбила.

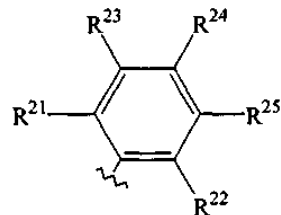
11. Композиция по п.10, где Y<sup>1</sup> обозначает С и каждый с А<sup>1</sup> по А<sup>3</sup> независимо обозначает CR или А<sup>1</sup> и А<sup>3</sup> оба обозначают N, а А<sup>2</sup> обозначает CR, или один из с А<sup>1</sup> по А<sup>3</sup> обозначает N, а другие независимо обозначают CR.

12. Композиция по п.10, где Y<sup>1</sup> обозначает С, каждый с А<sup>1</sup> по А<sup>3</sup> независимо обозначает CR и R<sup>5</sup>

представлен группой P, а  $R^7$  представлен группой Q следующим образом:



Группа P



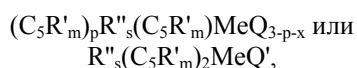
Группа Q

в которых значения каждого с  $R^{19}$  по  $R^{28}$  независимо выбирают из водорода, галогена,  $C_1$ - $C_{30}$ гидрокарбила, замещенного  $C_1$ - $C_{30}$ гидрокарбила; когда любые два или более с  $R^1$  по  $R^4$ ,  $R^6$  и с  $R^{19}$  по  $R^{28}$  обозначают  $C_1$ - $C_{30}$ гидрокарбил, замещенный  $C_1$ - $C_{30}$ гидрокарбил, эти два или более радикалов могут быть связаны с образованием одного или нескольких циклических заместителей.

13. Композиция по любому из пп.1-6, где по меньшей мере один или более комплексов включают комплекс, выбранный из 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl<sub>2</sub> и 2,6-диацетилпиридинбис(2,6-диизопропиланил)FeCl<sub>2</sub>.

14. Композиция по п.3, где металлоценовый каталитический компонент представлен общей формулой  $(C_p)_mMR_nR'_p$ , в которой по меньшей мере один  $C_p$  выбирают из цикlopентадиенильного кольца, инденила, бензинденила и флуоренила; M выбирают из атомов переходных металлов группы 4, 5 или 6, лантанида или актиноида; значения каждого из R и R' независимо выбирают из галогена,  $C_1$ - $C_{30}$ гидрокарбильной группы или гидрокарбоксильной группы, включающей от 1 до 20 углеродных атомов, или их сочетаний; m обозначает число от 1 до 3, n обозначает число от 0 до 3, p обозначает число от 0 до 3, а сумма m+n+p равна состоянию окисления атома M.

15. Композиция по п.3, где металлоценовый каталитический компонент представлен общей формулой



в которых Me обозначает атом переходного металла группы 4, 5 или 6, лантанида или актиноида; по меньшей мере один  $C_5R'_m$  представляет собой замещенный цикlopентадиенил, каждый R', которые могут быть одинаковыми или разными, обозначает водород,  $C_1$ - $C_6$ алкильный,  $C_2$ - $C_6$ алкенильный,  $C_6$ - $C_{24}$ арильный, алкиларильный или арилалкильный радикал, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов, или два углеродных атома, связанных между собой с образованием части замещенного или незамещенного кольца или колец, содержащих от 4 до 20 углеродных атомов; R'' обозначает один или несколько или сочетание атома углерода, германия, кремния, фосфора или азота, включающее радикал, соединяющий мостиком два кольца  $(C_5R'_m)$ , или соединяющий мостиком одно кольцо  $(C_5R'_m)$  с M; когда p обозначает 0, а x обозначает 1, а в противном случае x всегда обозначает 0, каждый Q, которые могут быть одинаковыми или разными, обозначает  $C_6$ - $C_{24}$ арильный,  $C_1$ - $C_6$ алкильный,  $C_2$ - $C_6$ алкенильный, алкиларильный или арилалкильный радикал, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов, галоген или алкоксиды; Q' обозначает алкилиденный радикал, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов; s обозначает 0 или 1 и когда s обозначает 0, m обозначает 5, а p обозначает 0, 1 или 2, а когда s обозначает 1, m обозначает 4, а p обозначает 1.

16. Композиция по п.3, где металлоценовый каталитический компонент выбран из

бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий дихлорида,

бис(пентаметилциклопентадиенил)гафний дихлорида,

бис(тетраметилциклопентадиенил)цирконий дихлорида,

(пентаметилциклопентадиенил)цирконий трихлорида,

(тетраметилциклопентадиенил)(трет-бутиламино)(диметилсилан)титандиметила и

(пентаметилциклопентадиенил)(циклопентадиенил)цирконий дихлорида.

17. Композиция по п.1, где один или более комплексов металлов включает 2 таких комплекса металлов.

18. Композиция по п.17, где комплекс металла включает смесь 2,6-диацетилпиридинбис(2,6-диизопропиланил)FeCl<sub>2</sub> комплекса и 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl<sub>2</sub> комплекса или смесь 2,6-диацетилпиридинбис(2,6-диизопропиланил)CoCl<sub>2</sub> и 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl<sub>2</sub>.

19. Композиция по любому из предшествующих пунктов, где один или более комплексов металлов нанесен на материал подложки.

20. Композиция по п.19, где материал подложки выбран из диоксида кремния, диоксида кремния/оксида алюминия, магнийхлорида, цеолитов, оксида алюминия или диоксида циркония, полимера, форполимера.

21. Композиция по любому из предшествующих пунктов, где активатор включает алюмоорганиче-

ское соединение.

22. Композиция по п.21, где алюмоорганическое соединение выбрано из триметилалюминия, триэтилалюминия, трибутилалюминия, три-н-октилалюминия, этилалюминия дихлорида, диэтилалюминия хлорида и алюмоксанов.

23. Композиция по любому из предшествующих пунктов, где активатор включает гидрокарбилборное соединение.

24. Композиция по п.23, где гидрокарбилборное соединение выбрано из диметилфениламмонийтетра(фенил)бората, тритилтетра(фенил)бората, трифенилбора, диметилфениламмонийтетра(пентафторфенил)бората, натрийтетракис[(бис-3,5-трифторметил)фенил]бората,  $H^+(OEt_2)[(бис-3,5-трифторметил)фенил]бората$ , тритилтетра(пентафторфенил)бората и трис(пентафторфенил)бора.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2

---