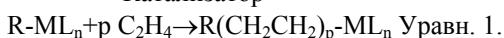


Настоящее изобретение относится к композиции для обеспечения роста цепи, используемой при получении цинкалкилов реакцией роста цепи низшего олефина, преимущественно этилена, включающая низкомолекулярный цинкалкил, переходный металл 3-10 групп, металл основной группы 3, комплексные соединения лантанидов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

Реакционная способность цинкалкилов (и цинкалкенилов) 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). Дигрет-бутилцинк взаимодействует с 2 экв. этилена в пределах -20 и 75°C с образованием бис(3,3-диметилбутил)цинка, причем в каждую цинкалкильную группу эффективно внедряется только одна молекула этилена. Диалк-2-енилцинковые соединения соединяются с 2 экв. этилена с образованием диалк-4-енилцинковых соединений, причем каждая цинкалкенильная группа взаимодействует только с одной молекулой этилена. Известна также реакция второго типа между цинкалкильными материалами и олефином. Она включает взаимодействие (α -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 цинкалкилов реакцией низшего олефина с низкомолекулярным цинкалкилом, в ходе протекания которой по цинкалкильной 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, М обозначает Zn).

Катализатор



Катализируемый рост цепи этилена продемонстрирован для алюмоалкилов (в уравнен. 1 М 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 (МАО), обуславливает образование алюмоалкилов, где продукты роста цепи этилена лучше всего представляют статистическое распределение Шульца-Флори; неизменным побочным продуктом является полиэтилен. Распределение Шульца-Флори описано формулой $\chi_p = \beta/(1+\beta)^p$, где χ_p обозначает мольную фракцию, включающую p присоединенных этиленов, а β 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 χ_p обозначает мольную фракцию p присоединенных этиленов, а x обозначает коэффициент пуассоновского распределения, равный среднему числу присоединенных этиленов на связь Al-C. Как изложено в этих патентах, катализуемые 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°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 катализуемых процессов роста цепи. Алюмоалкильные соединения образуют сложные по составу мономерные и димерные материалы, отделение которых друг от друга или от олефиновых продуктов может быть со-пряжено с затруднениями технологического порядка. Они могут взаимодействовать с олефиновыми продуктами с образованием нежелательных побочных продуктов и проявлять высокую реакционную способность даже к относительно нереакционноспособным 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 цинкалкильных соединений вместо алюмоалкилов.

Объектом настоящего изобретения является композиция цинкалкильных комплексов, включающая совокупность цинкалкильных 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 мольное соотношение указанного комплекса металла к цинкалкилу находится в пределах от примерно 1×10^{-7} до 1×10^{-1} и где алкильные группы большей части цинкалкильных 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 цинкалкильных 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 цинкалкиле 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 цинкалкила 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 цинкалкильных 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-диметилбутадиен]никель(II) бромид вместе с этиленом и совместно или без дополнительного сомономера и цинкалкильных 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 сусpenзионного 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 цинкалкилы или олефины; в частности в условиях газофазного процесса, в котором летучие цинкалкильные 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 цинкалкилах, 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°C), до приблизительно 200°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.

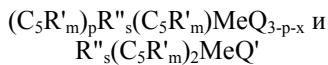
Приемлемые для роста цепи исходные цинкалкильные соединения представляют собой любые материалы или смесь материалов, содержащих остатки $\text{R}'\text{R}''\text{CH-Zn-}$ или $\text{R}'\text{R}''\text{C-Zn-}$, где каждый из R' и R'' , которые являются независимыми, может обозначать водородный атом, гидрокарбиль, силил или замещенную гидрокарбильную группу; R' и R'' могут быть связанными и, следовательно, образуют циклические материалы; в случае $\text{R}'\text{R}''\text{C-Zn}$ атом C, связанный с Zn, является ненасыщенным [не ограничивающими примерами $\text{R}'\text{R}''\text{C-Zn}$ -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, дibenзилцинк, ди- n -декилцинк, 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 катализитической 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 катализитический 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 η^5 -связи, таким как бороллы или фосфолы; M обозначает атом переходного металла группы 4, 5 или 6, лантанида или актиноида; значения каждого из R и R' независимо выбирают из галогена, гидрокарбильной группы или гидрокарбоксильных 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, s обозначает 2, t обозначает 1 и r 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 катализитический компонент отвечает формулам

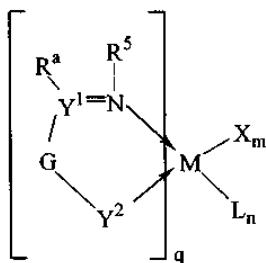


в которых Me обозначает атом переходного металла группы 4, 5 или 6, лантанида или актиноида; по меньшей мере один $C_5R'_m$ представляет собой замещенный циклопентадиенил, каждый R' , который может быть одинаковыми или разными, обозначает водородный атом, алкильный, алкенильный, арильный, алкиларильный 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 алcoxиды, Q' обозначает алкилиденовый радикал, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов, s обозначает 0 или 1, и когда s обозначает 0, t обозначает 5, а r обозначает 0, 1 или 2, а когда s обозначает 1, t обозначает 4, а r обозначает 1.

Предпочтительными металлоценами являются бис(пентаметилцикlopентадиенил)цирконий дихлорид, бис(пентаметилцикlopентадиенил)графний дихлорид, бис(тетраметилцикlopентадиенил)цирконий дихлорид, (пентаметилцикlopентадиенил)цирконий трихлорид, (тетраметилцикlopентадиенил)(трет-бутиламидо)(диметилсилан)титандиметил и (пентаметилцикlopентадиенил)(цикlopентадиенил)цирконий дихлорид.

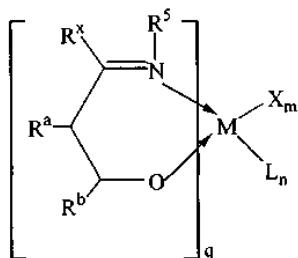
Другие приемлемые комплексы представляют собой комплексные соединения переходных металлов групп с 3 по 10, металлов основной группы 3, лантанидов или актиноидов, содержащие нейтральные,monoанионные, дианионные лиганды, которые могут быть монодентатными, бидентатными, тридентатными или тетрадентатными 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)



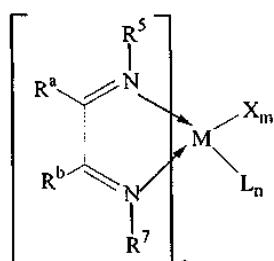
в которой М обозначает Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], 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^c); Y обозначает -O(R⁷), -O (причем в этом случае связь между О и М является ковалентной), -C(R^b)=O, -C(R^b)=N(R⁷), -P(R^b)(R^d)=N(R⁷) или -P(R^b)(R^d)=O; значения каждого из R^a, R^b, R^c, R^d, R⁵ и R⁷ независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила, замещенного гетерогидрокарбила или SiR₃, 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 Y¹ и Y², 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^x выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила, замещенного гетерогидрокарбила или SiR₃, 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^a и R^b связаны между собой с образованием фенила, который в предпочтительном варианте замещен. Предпочтительными заместителями являются C₁-C₆алкил, C₆-C₂₄арил 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.

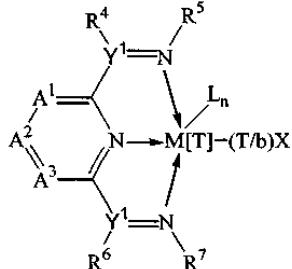
Другой предпочтительный комплекс представляет собой комплекс формулы (III)



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^a и R^b независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила, замещенного гетерогидрокарбила или SiR₃, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила, и R^a и R^b могут быть связаны между собой с образованием кольца; каждый из R⁵ и R⁷ имеет указанные выше значения; а L обозначает группу, возможно связанную с М; n обозначает число от 0 до 5; m обозначает

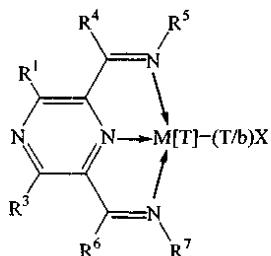
значает число от 1 до 3, а q обозначает 1 или 2. В предпочтительном варианте M обозначает Fe, Ni или Pd.

Особенно предпочтительный комплекс отвечает следующей формуле (IV):

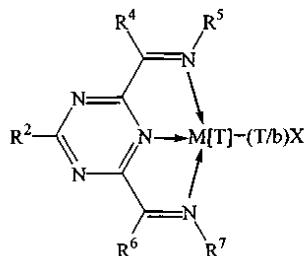


в которой M[T] обозначает Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II] 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; Y¹ обозначает C или P(R^c), каждый с A¹ по A³ независимо обозначает N, P или CR при условии, что по меньшей мере один из них обозначает CR; значения каждого из R, R^c, R⁴ и R⁶ независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила, замещенного гетерогидрокарбила или SiR₃, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила; а каждый из R⁵ и R⁷ имеет указанные выше значения.

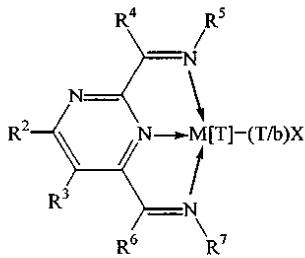
Предпочтительный Y¹ обозначает C. В предпочтительном варианте каждый с A¹ по A³ независимо обозначает CR, где значения каждого R приведены выше. В других предпочтительных вариантах как A¹, так и A³ обозначают N, а A² обозначает CR, или один из с A¹ по A³ обозначает N, а другие независимо обозначают CR. Примеры таких вариантов включают следующее:



Формула (IVa)



Формула (IVb)

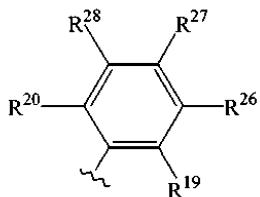


Формула (IVc)

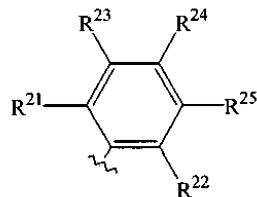
в которых каждый из R¹, R² и R³ независимо обозначает H или C₁-C₁₀алкил, арил или аралкил.

В общем в вышеприведенных формулах предпочтительные значения R⁵ и R⁷ 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-дизопропилфенила, 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, циклогексиля, пирролила, 2,5-диметилпирролила и пиридинила.

В предпочтительном варианте R⁵ представлен группой P, а R⁷ представлен группой Q, которые выглядят следующим образом:



Группа Р



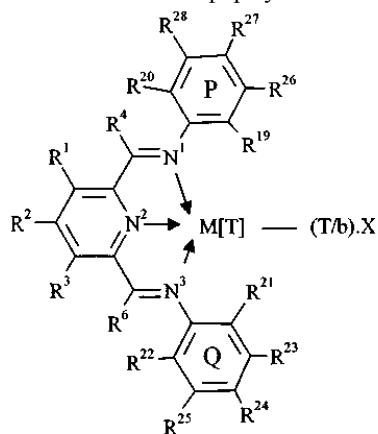
Группа Q

в которых значения каждого с R¹⁹ по R²⁸ независимо выбирают из водорода и галогена, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила; когда любые два или большее число с R¹ по R⁴, R⁶ и с R¹⁹ по R²⁸ обозначают гидрокарбиль, замещенный гидрокарбиль, гетерогидрокарбиль или замещенный гетерогидрокарбиль, эти два или большее число радикалов могут быть связаны с образованием одного или нескольких циклических заместителей.

В предпочтительном варианте по меньшей мере один из R¹⁹, R²⁰, R²¹ и R²² обозначает гидрокарбиль, замещенный гидрокарбиль, гетерогидрокарбиль или замещенный гетерогидрокарбиль. В более предпочтительном варианте по меньшей мере один из R¹⁹ и R²⁰ и по меньшей мере один из R²¹ и R²² обозначают гидрокарбиль, замещенный гидрокарбиль, гетерогидрокарбиль или замещенный гетерогидрокарбиль. В наиболее предпочтительном варианте значения всех из R¹⁹, R²⁰, R²¹ и R²² независимо выбирают из гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, гетерогидрокарбила и замещенного гетерогидрокарбила. Предпочтительные значения каждого из R¹⁹, R²⁰, R²¹ и R²² 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 R¹, R², R³, R⁴, R⁶, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁵, R²⁶ и R²⁸ независимо выбирают из водородного атома и гидрокарбила с C₁ по C₈, например из метила, этила, н-пропила, н-бутила, трет-бутила, н-гексила, н-октила, фенила и бензила.

Особенно предпочтительный комплекс отвечает формуле Z



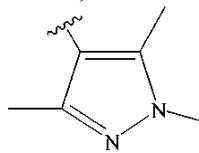
Формула Z

у которой все заместители указаны выше. Предпочтительными комплексами являются 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl₂ и 2,6-диацетилпиридинбис(2,6-диизопропиланил)FeCl₂.

В альтернативном варианте, применимом ко всем вышеупомянутым структурам, R⁵ обозначает группу, отвечающую формуле -NR²⁹R³⁰, а R⁷ обозначает группу, отвечающую формуле -NR³¹R³², в которых значения каждого из с R²⁹ по R³² 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 R⁵, так и для R⁷ являются пиразолильные группы, как это изложено в совместно рассматриваемой заявке PCT 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, тиокарбоксилатной, BF₄-, PF₆-, гидридной, гид-

рокарбилоксидной, карбоксилатной, гидрокарбильной, замещенной гидрокарбильной, гетерогидрокарбильной и β -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, гидрида и 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 катализической системе роста цепи необязательно используют приемлемый активатор. Активаторное соединение для катализатора по настоящему изобретению целесообразно выбирать из алюмоорганических соединений и гидрокарбильных соединений, причем он может включать больше одного из этих соединений. Приемлемые алюмоорганические соединения включают алюмотриалкильные соединения, например триметилалюминий, триэтилалюминий, трибутилалюминий, три-н-октилалюминий, этилалюминий дихлорид, диэтилалюминий хлорид и алюмоксаны. Алюмоксаны в данной области техники хорошо известны в виде как правила 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 R¹⁶, R¹⁷ и R¹⁸ обозначают гидрокарбильные группы, предпочтительно алкильные группы с C₁ по C₆, например метильные, этильные или бутильные группы. Алюмоорганическое соединение другого приемлемого типа представляет собой трис(пентафторфенил)алюминий.

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

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, лантанода или актиноида. Катализатор может включать, например, смесь комплекса 2,6-диацетилпиридинбис(2,6-дизопропиланил)FeCl₂ и комплекса 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl₂ или смесь 2,6-диацетилпиридин(2,6-дизопропиланил)CoCl₂ и 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl₂. 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.

Комpleксы 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 сорасторовителя можно использовать высшие альфа-олефины C₃-C₂₀⁺, 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 1×10⁻⁷ до 1×10⁻¹, предпочтительно от примерно 1×10⁻⁶ до 1×10⁻², а более предпочтительно в интервале от 2×10⁻⁶ до 5×10⁻³.

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 цинкалкильных 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 цинкалкилпероксидных промежуточных продуктов, окислены и гидролизованы 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, цинкалкилами 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-Дизопропилфенил)имино]этил]пиридинжелезо(II) хлорид и 2,6-бис[1-(2,6-дизопропилфенил)имино]этил]пиридинкобальт(II) хлорид получали в соответствии с на-шедшим признание способом, описанным в WO 99/12981. 2,4-бис[(2,6-Дизопропилфенилимино)бен-зил]-6-метилпиридинжелезо(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-Бутилцикlopентадиенил)цирконий дихлорид и [1,4-бис(2,6-дизопропилфенил)-1,4-диаза-2,3-диметилбутадиен]никель(II) бромид получали в соответствии с признанными литературными методами. МАО (10 мас.% в толуоле) получали от фирмы Witco. бис(Цикlopентадиенил)цирконий дихлорид, бис(пентаметилцикlopентадиенил)цирконий дихлорид, ацетилацетонат никеля(II), trimetilalюminий (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 дизиэтилцинка 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 дизиэтилового эфира к 3,2 г Mg в 40 мл дизиэтилового 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 дизиэтиловом эфире и реакционную смесь перемешивали в течение ночи. Смесь фильтровали и оставшиеся соли дважды промывали 100 мл дизиэтилового 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): δ 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): δ 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-дизопропилфенил)имино)этил]пиридинжелезо(II) хлорид (31 мг; 0,050 ммоль) и 24 мл толуола. В образовавшийся бесцветный раствор добавляли МАО (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 дизиэтилцинк (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 имеющуюся смесь инжектировали 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-гентаметилнона 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 дизиэтилцинка ($M_N=10000$, $M_w=192000$, ПДИ=19,2, активность составляла 1200

г/ммоль·ч·бар). ^1H -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. МАО, 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 МАО (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 ундинана 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 инжектировали 2,5 мл раствора катализатора, приготовленного согласно разделу А (содержавшего 2,0 мкмоль Fe), с получением бледно-желтого раствора. В течение 30 с после инжектирования 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 гидролизовали 2 мл разбавленного раствора HCl (2М) и с помощью ГХ с использованием ундинана 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 (C_8 - C_{34}) в пробах с 1 по 7

Проба	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	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	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	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	C_{22}	C_{24}	C_{26}	C_{28}	C_{30}	C_{32}	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(пентаметилцикlopентадиенил)цирконий дихлорида ($ZrCp^*Cl_2$) на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль $ZrCp^*Cl_2$, 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). 1H -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. $ZnEt_2$ и 37,5 метильных и 0,1 винильных концевых групп на 1000 С для реакции с 1750 экв. $ZnEt_2$).

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) $ZrCl_2$) на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль рац-(EBI) $ZrCl_2$, 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). 1H -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, содержащей (рац-(EBI) $ZrCl_2$) и диэтилцинк (2 мкмоль рац-(EBI) $ZrCl_2$, 100 экв. МАО, 2200 экв. $ZnEt_2$, 1 бар этилена, 50 мл толуола, КТ). Только в первой пробе, отобранный 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 $Ni(\alpha\text{-диминового})$ катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние [1,4-бис(2,6-дизопропилфенил)-1,4-диаза-2,3-диметилбутадиен]никель(II) бромида ((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 железопирамидилбисиминового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние 2,4-бис[(2,6-дизопропилфенилимино)бензил]-6-метилпирамидинжелезо(II) хлорида (N_4FeI) на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль N_4FeI , 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 кобальтпиридилилбисиминового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние 2,6-бис[1-((2,6-дизопропилфенилимино)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 1H -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 имеющийся раствор инжектировали 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 α -олефинов в диалкилцинке.

Смесь диалкилцинка получали проведением реакции, аналогичной описанной в примере 1 (2 мкмоль FeI , 1750 экв. $ZnEt_2$, 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 гидролизовали добавлением 50 мл 2М 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), находившуюся 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 гидролизовали и с помощью ГХ анализировали на гексен и гексан. Количество гексана соответствовало количеству остатков гексицинка, образовавшихся в результате замещения этилена в диэтилцинке. Степень замещения представлена в табл. 2.

Таблица 2

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

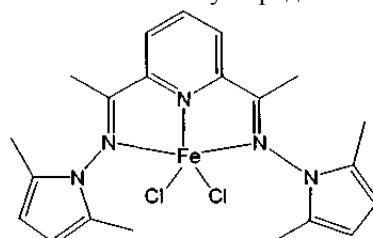
Общее время (мин)	Группы R-Zn в виде гексила (%)
0	0,00
60	0,41
120	15,14
180	31,49

Пример 13. Катализируемый рост цепи при использовании металлоценового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние бис(н-бутилцикlopентадиенил)цирконий дихлорида ($\text{Zr}(\text{CpBu})_2\text{Cl}_2$) на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль рац-(EBI) ZrCl_2 , 2000 экв. ZnEt_2 , 100 экв. МАО, 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.

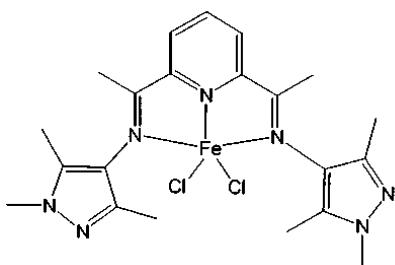
Пример 14. Катализируемый рост цепи при использовании железопиридилибисиминового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние приведенного ниже железопиридилибисиминового комплекса на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль Fe, 2000 экв. ZnEt_2 , 100 экв. МАО, 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 железопиридилибисиминового катализатора.

В экспериментах, аналогичных тому, который описан в примере 1, изучали влияние приведенного ниже железопиридилибисиминового комплекса на реакции роста цепи на диэтилцинке (5 мкмоль Fe, 2000 экв. ZnEt_2 , 100 экв. МАО, 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 цинкалкильных 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 мольное соотношение указанного комплекса металла к цинкалкилу находится в пределах от примерно 1×10^{-7} до 1×10^{-1} и где алкильные группы большей части цинкалкильных 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.

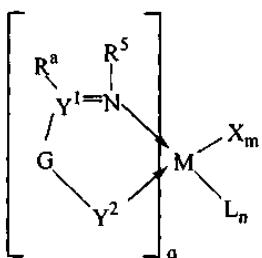
3. Композиция по п.1, где по меньшей мере один или более комплексов включают металлоцен, имеющий один или более незамещенных или замещенных циклопентадиенилов или циклопентадиенильных остатков в сочетании с переходным металлом 3-6 группы, металлом основной группы 3, лантанидом или актиноидом.

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.

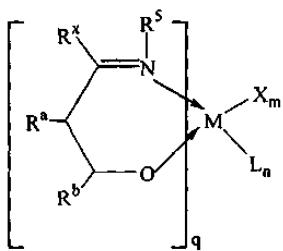
6. Композиция по п.1 или 2, где статистическое распределение находится между распределениями, охарактеризованными статистикой Шульца-Флори и Пуассона.

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



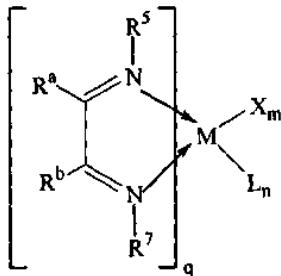
в которой M обозначает Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], 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; Y¹ обозначает C или P(R^c); Y² обозначает -O(R⁷), -O (причем в этом случае связь между O и M является ковалентной), -C(R^b)=O, -C(R^b)=N(R⁷), -P(R^b)(R^d)=N(R⁷) или -P(R^b)(R^d)=O; значения каждого из R^a, R^b, R^c, R^d, R^s и R⁷ независимо выбирают из водорода, галогена, C₁-C₃₀гидрокарбила, замещенного C₁-C₃₀гидрокарбила или SiR₃, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода, галогена, C₁-C₃₀гидрокарбила, замещенного C₁-C₃₀гидрокарбила, и любые смежные из них могут быть связаны между собой с образованием кольца; G обозначает либо прямую связь между Y¹ и Y², 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)



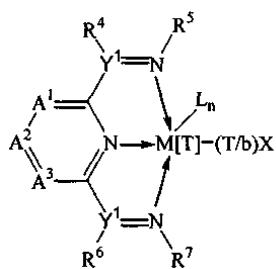
в которой М обозначает Y[II], Y[III], Sc[II], Sc[III], Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], 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^a, R^b, R^x и R^s независимо выбирают из водорода, галогена, C₁-C₃₀гидрокарбила, замещенного C₁-C₃₀гидрокарбила или SiR'₃, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода, галогена, C₁-C₃₀гидрокарбила, замещенного C₁-C₃₀гидрокарбила 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^a и R^b независимо выбирают из водорода, галогена, C₁-C₃₀гидрокарбила, замещенного C₁-C₃₀гидрокарбила или SiR'₃, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода, галогена, C₁-C₃₀гидрокарбила, замещенного C₁-C₃₀гидрокарбила, и R^a и R^b могут быть связаны между собой с образованием кольца; каждый из R^s и R⁷ имеют указанные выше значения; a 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)

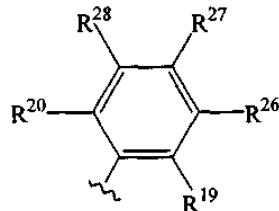


в которой M[T] обозначает Ti[II], Ti[III], Ti[IV], Zr[II], Zr[III], Zr[IV], Hf[II], Hf[III], Hf[IV], V[II], V[III], V[IV], Nb[II], Nb[III], Nb[IV], Nb[V], Ta[II], Ta[III], Ta[IV], Cr[II], Cr[III], Mn[II], Mn[III], Mn[IV], Fe[II], Fe[III], Ru[II], Ru[III], Ru[IV], Co[II], Co[III], Rh[II], Rh[III], Ni[II], 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 X; Y¹ обозначает С или P(R^c), каждый с A¹ по A³ независимо обозначает N или P или CR при условии, что по меньшей мере один обозначает CR; и значения каждого из R, R^c, R⁴, R⁵, R⁶ и R⁷ независимо выбирают из водорода, галогена, C₁-C₃₀гидрокарбила, замещенного C₁-C₃₀гидрокарбила или SiR'₃, где значения каждого R' независимо выбирают из водорода, галогена, C₁-C₃₀гидрокарбила, замещенного C₁-C₃₀гидрокарбила.

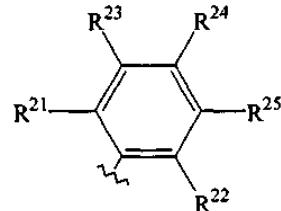
11. Композиция по п.10, где Y¹ обозначает С и каждый с A¹ по A³ независимо обозначает CR или A¹ и A³ оба обозначают N, а A² обозначает CR, или один из с A¹ по A³ обозначает N, а другие независимо обозначают CR.

12. Композиция по п.10, где Y¹ обозначает С, каждый с A¹ по A³ независимо обозначает CR и R⁵

представлен группой Р, а R⁷ представлен группой Q следующим образом:



Группа Р



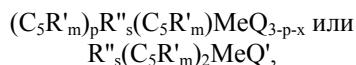
Группа Q

в которых значения каждого с R¹⁹ по R²⁸ независимо выбирают из водорода, галогена, C₁-C₃₀гидрокарбила, замещенного C₁-C₃₀гидрокарбила; когда любые два или более с R¹ по R⁴, R⁶ и с R¹⁹ по R²⁸ обозначают C₁-C₃₀гидрокарбиль, замещенный C₁-C₃₀гидрокарбиль, 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)FeCl₂ и 2,6-диацетилпиридинбис(2,6-дизопропиланил)FeCl₂.

14. Композиция по п.3, где металлоценовый катализитический компонент представлен общей формулой (C_p)_mMR_nR'_p, в которой по меньшей мере один C_p выбирают из циклопентадиенильного кольца, инденила, бензинденила и флуоренила; М выбирают из атомов переходных металлов группы 4, 5 или 6, лантанида или актиноида; значения каждого из R и R' независимо выбирают из галогена, C₁-C₃₀гидрокарбильной 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 М.

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



в которых Me обозначает атом переходного металла группы 4, 5 или 6, лантанида или актиноида; по меньшей мере один C₅R'_m представляет собой замещенный циклопентадиенил, каждый R', которые могут быть одинаковыми или разными, обозначает водород, C₁-C₆алкильный, C₂-C₆алкенильный, C₆-C₂₄арильный, 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 (C₅R'_m), или соединяющий мостиком одно кольцо (C₅R'_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 C₆-C₂₄арильный, C₁-C₆алкильный, C₂-C₆алкенильный, алкиларильный или арилалкильный радикал, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов, галоген или алкооксиды; Q' обозначает алкилиденовый 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 катализитический компонент выбран из бис(пентаметилцикlopентадиенил)цирконий дихлорида, бис(пентаметилцикlopентадиенил)графний дихлорида, бис(тетраметилцикlopентадиенил)цирконий дихлорида, (пентаметилцикlopентадиенил)цирконий трихлорида, (тетраметилцикlopентадиенил)(трет-бутиламино)(диметилсилан)титандиметила и (пентаметилцикlopентадиенил)(цикlopентадиенил)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-дизопропиланил)FeCl₂ комплекса и 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl₂ комплекса или смесь 2,6-диацетилпиридинбис(2,6-дизопропиланил)CoCl₂ и 2,6-диацетилпиридинбис(2,4,6-триметиланил)FeCl₂.

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, три-этилалюминия, трибутилалюминия, три-н-октилалюминия, этилалюминия дихлорида, диэтилалюминия хлорида и алюмоксанов.

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

24. Композиция по п.23, где гидрокарбильборное соединение выбрано из диметилфениламмонийтетра(фенил)бората, тритилтетра(фенил)бората, трифенилбора, диметилфениламмонийтетра(пентафторфенил)бората, натрийтетракис[(бис-3,5-трифторметил)фенил]бората, $\text{H}^+(\text{OEt}_2)[(\text{бис-3,5-трифторметил})\text{фенил}]$ бората, тритилтетра(пентафторфенил)бората и трис(пентафторфенил)бора.



Евразийская патентная организация, ЕАПО

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