

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 2493

(13) Druh dokumentu: **A3**

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13.01.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.01.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/035190**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.04.2000**
(Věstník č. 4/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US98/00610**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/30609**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 10/00
C 08 F 12/08
C 08 F 32/02
C 08 F 4/70
C 08 F 4/82
C 07 F 15/04
C 07 D 207/335
C 07 C 225/14
C 07 C 229/30
C 07 C 237/16
C 07 C 327/44

(71) Přihlašovatel:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND
COMPANY, Wilmington, DE, US;

(72) Původce:

Johnson Lynda Kaye, Wilmington, DE, US;
Bennett Alison Margaret Anne, Wilmington, DE,
US;
Ittel Steven Dale, Wilmington, DE, US;
Wang Lin, Hockessin, DE, US;
Parthasarathy Anju, Glenmoore, PA, US;
Hauptman Elisabeth, Wilmington, DE, US;
Simpson Robert D., Philadelphia, PA, US;
Feldman Jerald, Hockessin, DE, US;
Coughlin Edward Bryan, Wilmington, DE, US;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob polymerace olefinů

(57) Anotace:

Zvolené olefiny, například ethylen a α -olefiny, se polymerují nikelnatými komplexy určitých monoaniontových ligandů. Polyolefiny se používají při mnoha aplikacích, například jako tavné pryskyřice, fóliem vlákna atd. Popisuje se zde rovněž celá řada nových niklových sloučenin a jejich prekurzorů a stejně tak nových ligandů.

Způsob polymerace olefinů

Oblast techniky

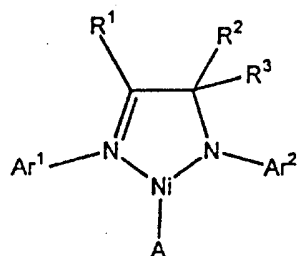
Olefiny se polymerují katalytickým systémem, který zahrnuje nikelnaté komplexy zvolených monoaniontových dvouvazných ligandů. Některé z těchto komplexů jsou rovněž nové.

Dosavadní stav techniky

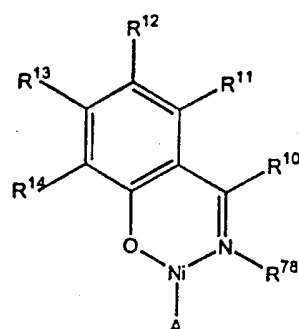
Polymery ethylenu a dalších olefinů jsou důležitými komerčními produkty, které jsou využívány nesčetnými způsoby, počínaje polyolefiny s nízkou molekulovou hmotností, které se používají jako lubrikanty a vosky, a konče polyolefiny s vyšší molekulovou hmotností, které se používají jako vlákna, fólie, tvářitelné pryskyřice, elastomery atd. Ve většině případů se olefiny polymerují za použití katalyzátoru, kterým je často sloučenina nebo komplex přechodového kovu. Tyto katalyzátory se liší výrobními náklady na jednotku hmotnosti vyprodukovaného polymeru, strukturou vyprodukovaného polymeru, možnou potřebou odstranit katalyzátor z polyolefinu, toxicitou katalyzátoru atd. Díky komerční důležitosti polymerizujících olefinů jsou stále žádány nové polymerační katalyzátory.

Podstata vynálezu

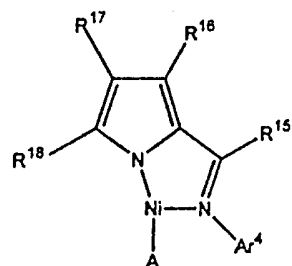
Vynález se týká způsobu polymerace olefinu, zvoleného z jednoho nebo více zástupců množiny zahrnující $R^{67}CH=CH_2$, cyklopenten, styren, norbornen nebo $H_2C=CH(CH_2)_sCO_2R^{77}$, přičemž tento způsob zahrnuje uvedení $R^{67}CH=CH_2$, cyklopentenu, styrenu, norbornenu nebo $H_2C=CH(CH_2)_sCO_2R^{77}$, případně Lewisovy kyseliny a sloučeniny obecného vzorce:



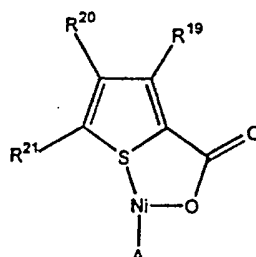
(I),



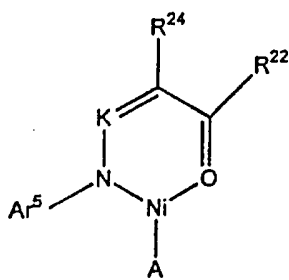
(II),



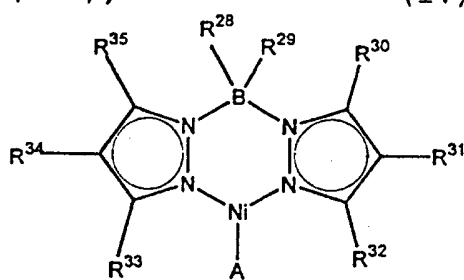
(III),



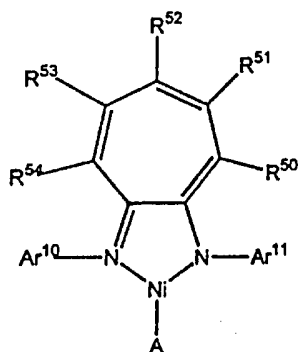
(IV),



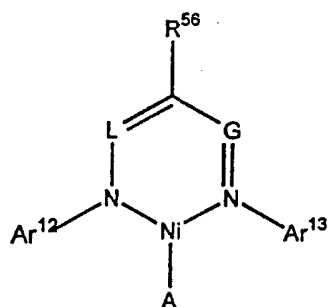
(V),



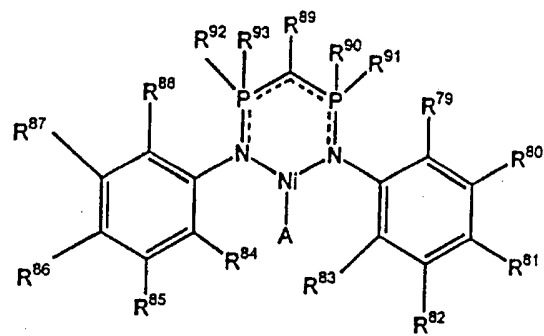
(VI),



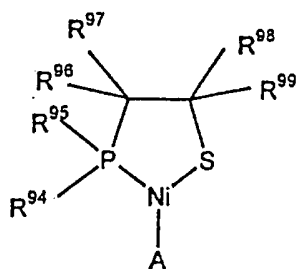
(XVIII),



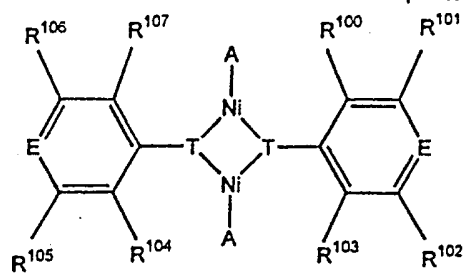
(XXVII)



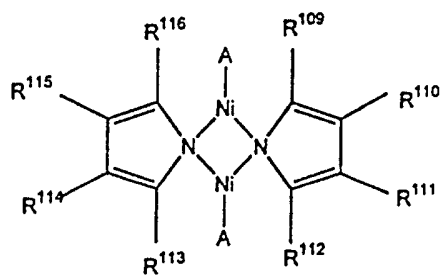
(XXXVII),



(XXXVIII),



(XXXIX), nebo



(XXXX)

ve kterých

Ar^1 , Ar^2 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^{10} , Ar^{11} , Ar^{12} a Ar^{13} znamenají každý nezávisle arylovou skupinu nebo substituovanou arylovou skupinu;

R^1 a R^2 znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 a R^2 společně tvoří kruh a R^3 znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 , R^2 a R^3 společně tvoří kruh;

A znamená π -allylovou skupinu nebo π -benzylovou skupinu;

R^{10} a R^{15} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{30} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{53} a R^{54} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, inertní funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dvě z těchto skupin jsou vzájemně vicinální, potom mohou tvořit kruh;

K znamená atom dusíku nebo CR^{27} ;

R^{22} znamená hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, $-SR^{117}$, $-OR^{117}$ nebo $-NR^{118}_2$, R^{24} znamená atom vodíku, funkční skupinu, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a R^{27} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou

hydrokarbylovou skupinu a za předpokladu, že R^{22} a R^{24} nebo R^{24} a R^{27} spolu mohou tvořit kruh;

R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

každý R^{118} nezávisle znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

G a L oba znamenají atom dusíku nebo G znamená CR^{57} a L znamená CR^{55} ;

R^{55} , R^{56} a R^{57} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo libovolné dva z R^{55} , R^{56} a R^{57} společně tvoří kruh;

R^{67} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu nebo substituovanou alkylovou skupinu;

R^{77} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{78} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{87} , R^{88} a R^{89} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{90} , R^{91} , R^{92} a R^{93} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{94} a R^{95} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{96} , R^{97} , R^{98} a R^{99} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

oba T znamenají atom síry nebo aminoskupinu;

každý E znamená atom dusíku nebo CR^{108} , ve kterém R^{108} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} a R^{107} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{109} , R^{110} , R^{111} , R^{112} , R^{113} , R^{114} , R^{115} a R^{116} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

s znamená celé číslo 1 nebo vyšší; a

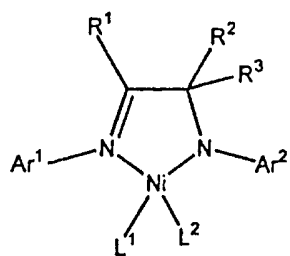
R^{28} a R^{29} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

a za předpokladu, že pokud je $H_2C=CH(CH_2)_sCO_2R^{77}$ přítomen, potom je rovněž přítomen $R^{67}CH=CH_2$;

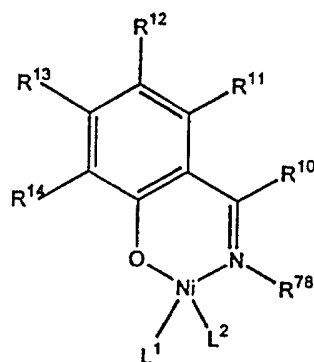
do vzájemného kontaktu při teplotě přibližně $-100^\circ C$ až přibližně $+200^\circ C$.

Vynález se rovněž týká způsobů polymerace olefinu, zvoleného z jednoho nebo více zástupců množiny zahrnující $R^{67}CH=CH_2$, cyklopenten, styren, norbornen nebo

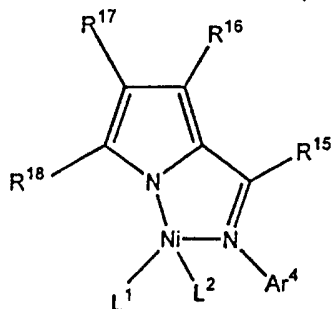
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_s\text{CO}_2\text{R}^{77}$, přičemž tento způsob zahrnuje uvedení $\text{R}^{67}\text{CH}=\text{CH}_2$, cyklopentenu, styrenu, norbornenu nebo $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_s\text{CO}_2\text{R}^{77}$, případně Lewisovy kyseliny a sloučeniny obecného vzorce:



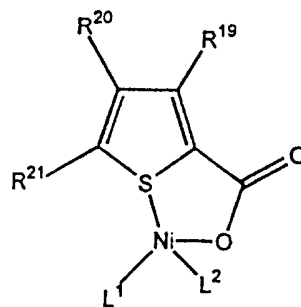
(VII),



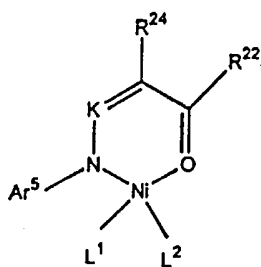
(VIII),



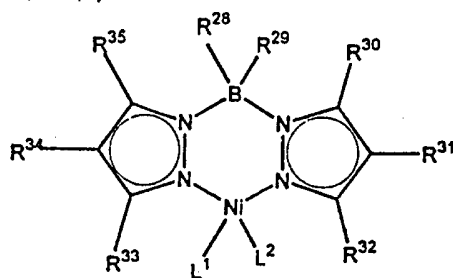
(IX),



(X),



(XI),



(XII),

ve kterých

L^1 znamená neutrální jednovazný ligand, který může být nahrazen uvedeným olefinem a L^2 znamená monoaniontový jednovazný ligand nebo L^1 a L^2 společně znamenají monoaniontový dvouvazný ligand za předpokladu, že lze monoaniontový jednovazný ligand nebo monoaniontový dvouvazný ligand přidat k uvedenému olefinu;

Ar^1 , Ar^2 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^{10} , Ar^{11} , Ar^{12} a Ar^{13} znamenají každý nezávisle arylovou skupinu nebo substituovanou arylovou skupinu;

R^1 a R^2 znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 a R^2 společně tvoří kruh a R^3 znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 , R^2 a R^3 společně tvoří kruh;

R^{10} a R^{15} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{30} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{53} a R^{54} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, inertní funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dvě z těchto skupin jsou vzájemně vicinální, potom mohou tvořit kruh;

K znamená atom dusíku nebo CR^{27} ;

R^{22} znamená hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, $-SR^{117}$, $-OR^{117}$ nebo $-NR^{118}_2$, R^{24}

znamená atom vodíku, funkční skupinu, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a R^{27} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a za předpokladu, že R^{22} a R^{24} nebo R^{24} a R^{27} spolu mohou tvořit kruh;

R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

každý R^{118} nezávisle znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

G a L oba znamenají atom dusíku nebo G znamená CR^{57} a L znamená CR^{55} ;

R^{55} , R^{56} a R^{57} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo libovolné dva z R^{55} , R^{56} a R^{57} společně tvoří kruh;

R^{67} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu nebo substituovanou alkylovou skupinu;

R^{77} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{78} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{87} , R^{88} a R^{89} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{90} , R^{91} , R^{92} a R^{93} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{94} a R^{95} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{96} , R^{97} , R^{98} a R^{99} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

oba T znamenají atom síry nebo aminoskupinu;

každý E znamená atom dusíku nebo CR^{108} , ve kterém R^{108} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} a R^{107} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{109} , R^{110} , R^{111} , R^{112} , R^{113} , R^{114} , R^{115} a R^{116} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

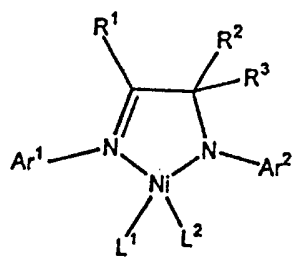
s znamená celé číslo 1 nebo vyšší; a

R^{28} a R^{29} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

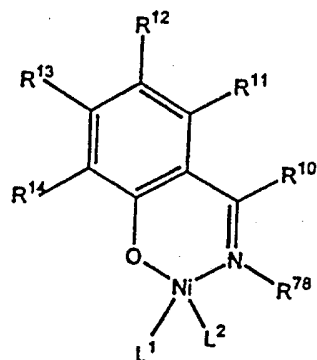
a za předpokladu, že pokud je $H_2C=CH(CH_2)_sCO_2R^{77}$ přítomen, potom je rovněž přítomen $R^{67}CH=CH_2$;

do vzájemného kontaktu při teplotě přibližně $-100^\circ C$ až přibližně $+200^\circ C$.

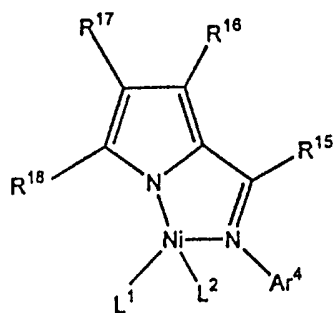
Vynález rovněž popisuje sloučeniny obecného vzorce:



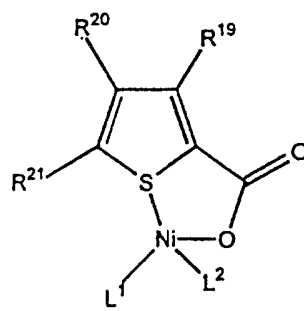
(VII),



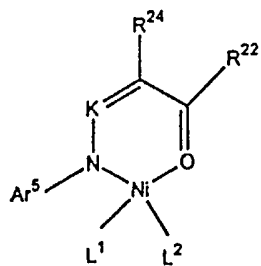
(VIII),



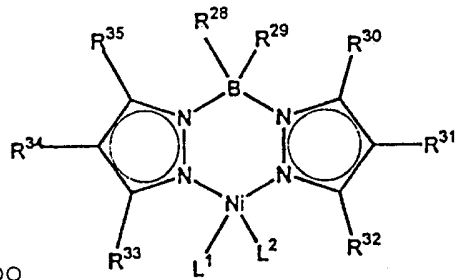
(IX),



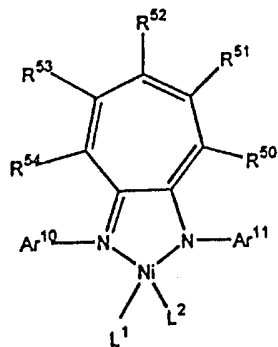
(X),



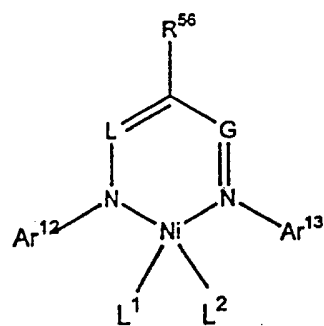
(XI), nebo



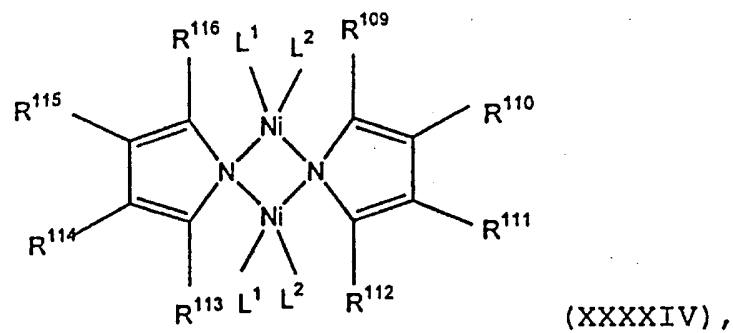
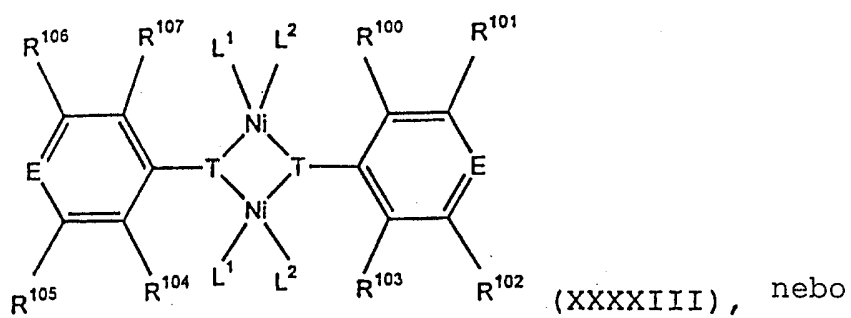
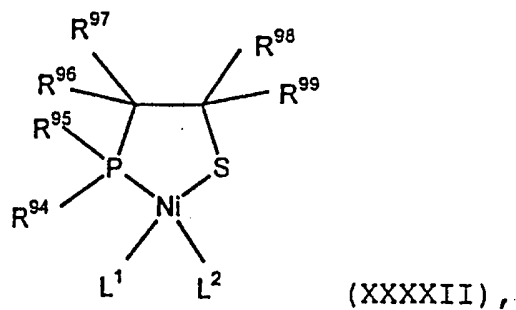
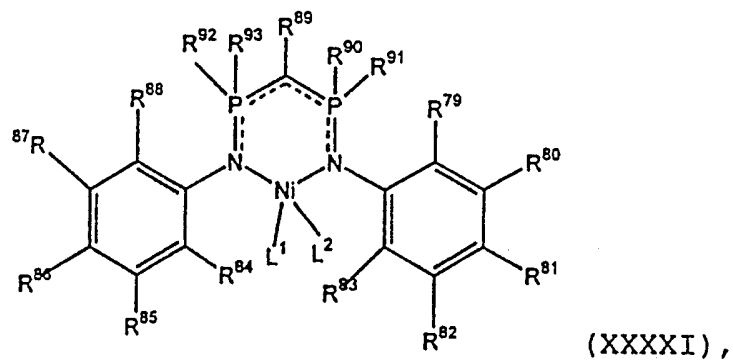
(XII),



(XIX),



(XXVIII)



ve kterých

L^1 znamená neutrální jednovazný ligand, který může být nahrazen uvedeným olefinem a L^2 znamená monoaniontový jednovazný ligand nebo L^1 a L^2 společně znamenají monoaniontový dvouvazný ligand za předpokladu, že lze monoaniontový jednovazný ligand nebo monoaniontový dvouvazný ligand přidat k uvedenému olefinu;

Ar^1 , Ar^2 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^{10} , Ar^{11} , Ar^{12} a Ar^{13} znamenají každý nezávisle arylovou skupinu nebo substituovanou arylovou skupinu;

R^1 a R^2 znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 a R^2 společně tvoří kruh a R^3 znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 , R^2 a R^3 společně tvoří kruh;

R^{10} a R^{15} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{30} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{53} a R^{54} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, inertní funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dvě z těchto skupin jsou vzájemně vicinální, potom mohou tvořit kruh;

K znamená atom dusíku nebo CR^{27} ;

R^{22} znamená hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, $-SR^{117}$, $-OR^{117}$ nebo $-NR^{118}_2$, R^{24} znamená atom vodíku, funkční skupinu, hydrokarbylovou

skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a R^{27} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a za předpokladu, že R^{22} a R^{24} nebo R^{24} a R^{27} spolu mohou tvořit kruh;

R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

každý R^{118} nezávisle znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

G a L oba znamenají atom dusíku nebo G znamená CR^{57} a L znamená CR^{55} ;

R^{55} , R^{56} a R^{57} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo libovolné dva z R^{55} , R^{56} a R^{57} společně tvoří kruh;

R^{78} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{87} , R^{88} a R^{89} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{90} , R^{91} , R^{92} a R^{93} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{94} a R^{95} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{96} , R^{97} , R^{98} a R^{99} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

oba T znamenají atom síry nebo aminoskupinu;

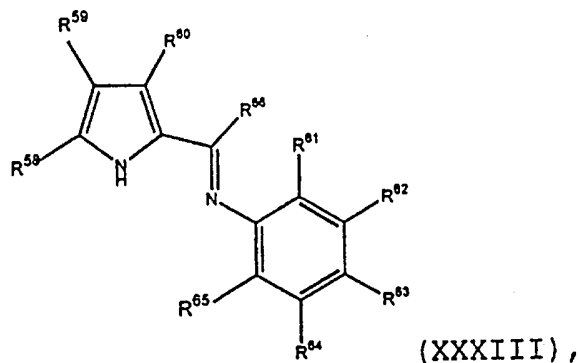
každý E znamená atom dusíku nebo CR^{108} , ve kterém R^{108} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} a R^{107} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{109} , R^{110} , R^{111} , R^{112} , R^{113} , R^{114} , R^{115} a R^{116} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu; a

R^{28} a R^{29} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu.

Vynález rovněž poskytuje sloučeninu obecného vzorce:



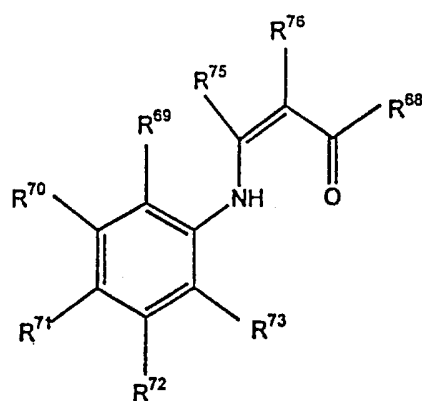
ve kterém

R^{58} , R^{59} , R^{60} , R^{62} , R^{63} a R^{64} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dvě z těchto skupin jsou vzájemně vicinální, mohou tvořit kruh nebo pokud jsou vicinální k R^{61} nebo R^{65} , potom tvoří kruh s nimi;

R^{66} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu; a

R^{61} a R^{65} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu, která obsahuje alespoň 2 atomy uhlíku nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu, která obsahuje alespoň 2 atomy uhlíku a za předpokladu, že R^{61} a R^{65} mohou tvořit kruh s libovolnou skupinou, která je s nimi vicinální.

Vynález se rovněž týká sloučeniny obecného vzorce:



(XXXVI),

ve kterém

R^{68} znamená hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, $-SR^{117}$, $-OR^{117}$ nebo $-NR^{118}_2$, R^{76}

znamená atom vodíku, funkční skupinu, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a R^{75} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a za předpokladu, že R^{68} a R^{76} nebo R^{75} a R^{76} mohou společně tvořit kruh;

R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

každý R^{118} nezávisle znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{70} , R^{71} a R^{72} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{69} a R^{73} znamenají hydrokarbylovou skupinu obsahující alespoň 3 atomy uhlíku, substituovanou hydrokarbylovou skupinu obsahující alespoň 3 atomy uhlíku nebo funkční skupinu;

a za předpokladu, že libovolné dva z R^{70} , R^{71} , R^{72} , R^{69} a R^{73} jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

Při popisu vynálezu byly použity následující výrazy:

- „Hydrokarbylová skupina“ je jednovalenční skupina obsahující pouze atomy uhlíku a vodíku. Pokud není stanoveno jinak, je výhodné, pokud hydrokarbylové skupiny výhodně obsahují 1 až přibližně 30 atomů uhlíku.

- „Substituovaná hydrokarbylová skupina“ zde znamená hydrokarbylovou skupinu, která obsahuje jednu nebo více substitučních skupin, které jsou inertní za provozních podmínek, kterým je sloučenina obsahující tyto skupiny

vystavena. Substituční skupiny s procesem v podstatě neinterferují. Pokud není stanoveno jinak, je výhodné, pokud substituované hydrokarbylové skupiny výhodně obsahují 1 až přibližně 30 atomů uhlíku. Výraz „substituovaný“ zahrnuje rovněž heteroaromatické kruhy.

- „(Inertní) funkční skupina“ zde znamená skupinu jinou, než je hydrokarbylová skupina nebo substituovaná hydrokarbylová skupina, která je inertní za provozních podmínek, kterým je sloučenina obsahující tuto skupinu vystavena. Funkční skupiny rovněž v podstatě neinterferují s libovolným zde popsaným procesem. Příklady funkčních skupin zahrnují halogenoskupinu (fluoroskupinu, chloroskupinu, bromoskupinu a jodoskupinu), etherovou skupinu, například $-OR^{25}$, $-CO_2R^{25}$, nitroskupinu a $-NR^{25}_2$, ve kterých R^{25} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu. V případech, kdy se může funkční skupina nacházet v blízkosti atomu niklu, neměla by tato funkční skupina koordinovat s atomem kovu silněji, než skupiny ve sloučeninách, které jsou uvedeny jako skupiny koordinující s atomem kovu, tj. neměly by vytěsnit požadovanou koordinační skupinu.

- „Polymerační proces“ zde (a polymery zde vyrobené) znamená proces, který produkuje polymery se stupněm polymerace (DP) přibližně 5 nebo vyšším, výhodně přibližně 10 nebo vyšším, výhodněji přibližně 40 nebo vyšším [s výjimkou těch případů, kde je uveden jiný údaj, například u P ve sloučenině (XVII)]. „DP“ znamená průměrný počet opakujeících se (monomerních) jednotek v polymeru.

- „Arylová skupina“ zde znamená jednovalenční radikál, jehož volná valence je na atomu uhlíku aromatického kruhu.

Není-li zde stanoveno jinak, jsou výhodnými arylovými skupinami karbocyklické kruhy, nicméně do rozsahu definice „arylová skupina“ spadají rovněž heterocyklické kruhy. Arylový radikál může obsahovat jeden kruh nebo dva, případně více, kondenzovaných kruhů, například 9-anthracenylový kruh nebo 1-naftylový kruh. Není-li stanoveno jinak, obsahují arylové skupiny výhodně 5 až 30 atomů uhlíku.

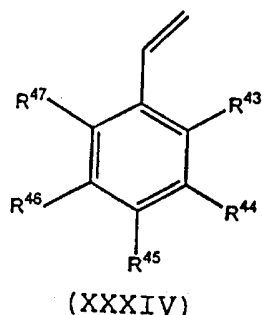
- „Substituovaná arylová skupina“ zde znamená arylový radikál substituovaný jednou nebo více skupinami, které neinterferují se syntézou sloučeniny nebo výslednou polymerací. Vhodné substituenty zahrnují alkylovou skupinu, arylovou skupinu, například fenylovou skupinu, halogenoskupinu, alkoxyskupinu, esterovou skupinu, dialkylaminoskupinu a nitroskupinu. Není-li stanoveno jinak, substituované arylové skupiny obsahují 5 až přibližně 30 atomů uhlíku.

- „Monoaniontový ligand“ znamená ligand s jedním záporným nábojem.

- „Neutrální ligand“ znamená ligand bez náboje.

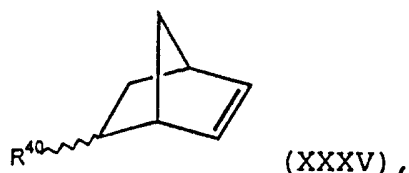
- „Alkylová skupina“ a „substituovaná alkylová skupina“ zde mají obvyklý význam (definice výrazu „substituovaná“ je uvedena v souvislosti s definicí výrazu „substituovaná hydrokarbylová skupina“). Není-li stanoveno jinak, mají alkylové skupiny a substituované alkylové skupiny výhodně 1 až přibližně 30 atomů uhlíku.

- „Styren“ zde znamená sloučeninu obecného vzorce:



ve kterém R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} a R^{47} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu, přičemž všechny tyto skupiny jsou při polymeračním procesu inertní. Výhodné je, pokud všechny R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} a R^{47} znamenají atom vodíku. Styren (jako takový) je výhodným styrenem.

• „Norbornen“ znamená ethylidennorbornen, dicyklopentadien nebo sloučeninu obecného vzorce



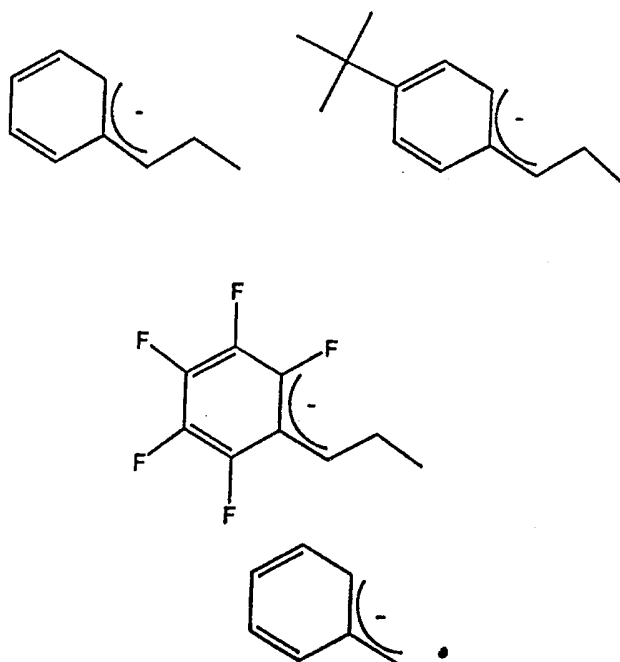
ve kterém R^{40} znamená atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku. Je výhodné, pokud R^{40} znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu, výhodněji atom vodíku nebo n-alkylovou skupinu a zvláště výhodně atom vodíku. Norbornen může být substituován jednou nebo více hydrokarbylovými skupinami, substituovanými hydrokarbylovými skupinami nebo funkčními skupinami v R^{40} nebo ostatních polohách, s výjimkou zbývajících vinylových atomů vodíku. Výhodnými norborneny jsou norbornen (jako takový), dimethylendonorbornen-2,3-

dikarboxylát, t-butyl-5-norbornen-2-karboxylát a zvláště výhodný je norbornen (jako takový).

• „ π -Allylová skupina“ znamená monoaniontový ligand se třemi sousedícími sp^2 uhlíkovými atomy, navázanými na středový kov způsobem η^3 . Tři sp^2 atomy uhlíku mohou být nahrazeny dalšími hydrokarbylovými skupinami nebo funkčními skupinami. Typické π -allylové skupiny zahrnují



ve kterých R znamená hydrokarbylovou skupinu. π -Benzylová skupina znamená π -allylový ligand, ve kterém jsou dva sp^2 atomy uhlíku součástí aromatického kruhu. Typické π -benzylové skupiny zahrnují



a

π -Benzylové skupiny zpravidla poměrně snadno iniciují polymeraci olefinů i při pokojové teplotě, což nemusí platit pro π -allylové sloučeniny. Iniciaci π -allylovými sloučeninami lze zlepšit pomocí jedné nebo několika následujících metod:

- Použití vyšší teploty, například přibližně 80°C.
- Snížení objemu monoaniontového ligandu tím, že se například 2,6-diisopropylfenyl nahradí 2,6-dimethylfenylem.
- Zvětšení objemu π -allylového ligandu, například použitím



a nikoliv jednoduché π -allylové skupiny.

- Použití Lewisovy kyseliny nebo materiálu, který působí jako Lewisova kyselina, při použití π -allylové skupiny nebo π -benzylové skupiny, zejména funkční π -allylové nebo π -benzylové skupiny. Výhodné jsou relativně slabé Lewisovy kyseliny, například trifenylboran, tris(pentafluorofenyl)boran, tris(3,5-trifluoromethylfenyl)boran a poly(methylaluminoxan). Vhodné funkční skupiny zahrnují chloroskupinu a esterovou skupinu.

Lewisovy kyseliny mohou být případně přítomny tehdy, pokud jsou v polymerační směsi přítomny sloučeniny obsahující L^1 a/nebo L^2 a to i tehdy, pokud L^2 neznamená π -allylovou skupinu nebo π -benzylovou skupinu. Dá se předpokládat, že Lewisova kyselina, pokud je přítomna, může napomáhat odstraňování L^1 (pokud je přítomen) z atomu niklu a tak usnadňovat koordinaci olefinu na atom niklu. Pokud

sloučenina obsahující L^1 a/nebo L^2 nepůsobí jako polymerační katalyzátor, dá se předpokládat, že se do procesu přidá Lewisova kyselina, například některá z výše zmíněných Lewisových kyselin, aby se zjistilo, zda proběhne polymerace. Tato analýza vyžaduje minimum experimentů a je popsána v příkladech. Není překvapením, že pro některé složky polymeračního procesu mohou být některé Lewisovy kyseliny účinnější než jiné.

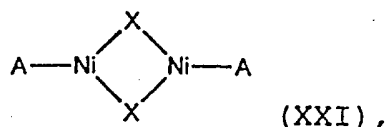
U výhodných olefinů pro účely vynálezu znamená R^{67} atom vodíku nebo n-alkylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku (α -olefin), výhodněji n-alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku nebo ještě výhodněji atom vodíku (například ethylen) nebo methylovou skupinu (například propylen) a zvláště výhodně atom vodíku. Kombinace ethylenu a $H_2C=CHR^{67}$, ve kterém R^{67} znamená n-alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, je rovněž výhodná, přičemž ještě výhodnější je kombinace ethylenu a propylenu. Rovněž výhodné je, pokud s znamená 2 nebo více a/nebo R^{77} znamená alkylovou skupinu, zvláště výhodně methylovou nebo ethylovou skupinu. Pokud je $H_2C=CH(CH_2)_sCO_2R^{77}$ přítomen jako jeden z olefinů, potom R^{67} znamená výhodně atom vodíku.

I když ne všechny homopolymery a kopolymery zde použitelných olefinových monomerů lze připravit zde popsanými polymeračními způsoby, většina homopolymerů a mnoho kopolymerů těmito polymeračními způsoby připravit lze. Těmito polymeračními způsoby lze snadno připravit následující homopolymery: polyethylen, polystyren, polynorbornen, poly- α -olefiny (získané polymery mají často nižší molekulovou hmotnost) a polycyklopenten (získané polymery mají často nižší molekulovou hmotnost). Pokusy

homopolymerovat funkcionalizované norborneny často nebyly úspěšné. Úspěšné nebyly ani homopolymerace sloučenin obecného vzorce $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_s\text{CO}_2\text{R}^{77}$. Polymeračními způsoby podle vynálezu lze vyrobit mnoho kopolymerů včetně kopolymerů ethylenů a α -olefinů, kopolymerů styrenu a norbornenu, kopolymerů dvou nebo více norbornenů včetně funkcionalizovaných norbornenů, kopolymerů ethylenů a cyklopentenu, kopolymerů ethylenů a norbornenu a kopolymerů ethylenů a $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_s\text{CO}_2\text{R}^{77}$.

Ne každá varianta všech komplexů niklu používaných při různých polymeracích poskytne všechny výše jmenované polymery. Nicméně mnoho těchto niklových komplexů poskytne většinu, pokud ne všechny, typů těchto polymerů. Aniž by pro to existovalo nějaké pravidlo, dá se předpokládat, že pro polymeraci, která zahrnuje ethylen a/nebo α -olefiny, je pro přípravu polymerů, zejména polymerů s vyšší molekulovou hmotností, žádoucí sterická zábrana okolo atomu niklu, způsobená substituovanými skupinami, zatímco pro polymery obsahující jeden nebo více styrenů a/nebo norbornenů toto sterické bránění není důležité.

Nikelnaté komplexy, které se zde použijí pro polymeraci ethylenů, obsahují dvou vazný monoaniontový ligand (jiný než kombinace L^1 a L^2), ve kterém jsou koordinačními atomy 2 atomy dusíku, atom dusíku a atom kyslíku, atom fosforu a atom síry nebo atom kyslíku a atom síry. Sloučeniny obecného vzorce (I) až (VI), (XVIII), (XXVII) a (XXXVII) až (XXXX) lze připravit reakcí dvou molů aniontové formy ligandů s jedním molem vhodného nikelnatého allylového nebo benzylového prekurzoru (XXI)



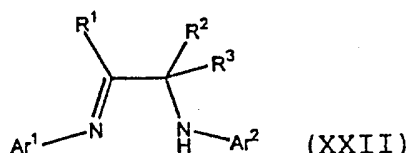
ve kterém X výhodně znamená atom chloru nebo atom bromu a A znamená π -allylovou skupinu nebo π -benzylovou skupinu za vzniku nikelnaté sloučeniny (viz Příklady 17 až 40 a 469 až 498).

Sloučeniny obecných vzorců (VII) až (XII), (XIX), (XXVIII) a (XXXXI) až XXXXIV) lze syntetizovat protonací vhodného Ni[0] nebo Ni[II] prekursoru neutrálním ligandem nebo reakcí vhodného Ni[II] prekursoru s aniontovou formou ligandu. Příklady vhodných Ni[0] a Ni[II] prekursorů zahrnují Ni(1,4-cyklooktadien)₂, (N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin)NiMe₂, 2,2'-bipyridinNiMe₂, (MePPh₂)₃NiMe₂, [Ni(OMe)Me(PPh₃)]₂, [Ni(OMe)Me(PMe₃)]₂, NiBr₂, (N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin)Ni(acetylacetonát)₂, (1,2-dimethoxyethan)NiBr₂, (N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin)Ni(CH₂=CHCO₂CH₃)₂, (pyridin)₂Ni(CH₂=CHCO₂CH₃)₂ a (acetylacetonát)Ni(Et)(PPh₃). Přidání fosfinu nebo ligandu „hub“, například CuCl, BPh₃ nebo tris(pentafluorofenyl)boran, může těmto reakcím pomoci.

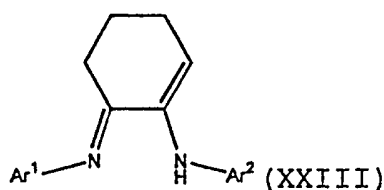
Některé nikelnaté sloučeniny, zde například sloučeniny obecného vzorce (XXXIX), (XXXX), (XXXXIII) a (XXXXIV), mohou existovat jako „dimery“ nebo monomery nebo mezi nimi může být vytvořena rovnováha. Dimer obsahuje dva atomy niklu, přičemž každý atom niklu je koordinován na L¹ a L², zatímco L¹ a L² mohou být zkombinovány a tvořit dvou vazný monoaniontový ligand, například π -allylovou nebo π -benzylovou skupinu a oba atomy niklu „sdílejí“ koordinaci ke každému z přítomných ligandů. Jak je uvedeno výše, výraz

„monomerní sloučenina“ rovněž zahrnuje dimerní sloučeninu a naopak. To, zda je konkrétní niklová sloučenina (převážně) monomer nebo dimer nebo zda jsou detekovatelné oba stavy, bude záviset na přítomných ligandech. Dá se například předpokládat, že jakmile se ligandy stanou objemnějšími, zejména okolo atomu niklu, bude zde tendence tvořit monomerní sloučeniny.

Ligandy pro sloučeniny (I) a (VII) obecného vzorce

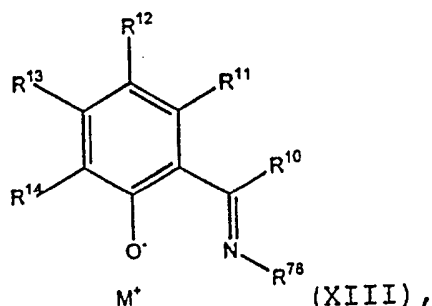


lze připravit reakcí α -diiminu obecného vzorce $\text{Ar}^1\text{N}=\text{CR}^1-\text{CR}^2=\text{NAr}^2$ s jedním ekvivalentem sloučeniny obecného vzorce R^3Li , viz například M. G. Gardner a kol., Inorg. Chem., sv. 34, str. 4206-4212 (1995). V jiném případě lze ligand obecného vzorce



připravit kondenzací 1,2-cyklo-hexadionu s odpovídajícím aromatickým aminem (aminy), viz například R. van Asselt a kol., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, sv. 113, str. 88-98 (1994). Je třeba zmínit, že R^1 , R^2 a R^3 ve sloučenině obecného vzorce (XXIII) společně tvoří kruh, přičemž R^2 a R^3 jsou oba „součástí“ dvojné vazby na stejném atomu uhlíku. Tyto ligandy lze následně převést výše popsányi metodami na odpovídací komplexy niklu.

Sloučeniny obecného vzorce (II) lze připravit reakcí ligandu obecného vzorce



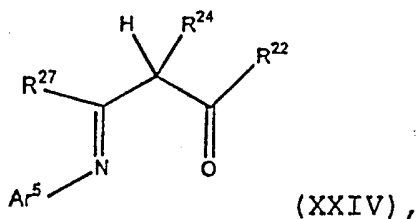
zatímco sloučeniny obecného vzorce (VIII) lze připravit z protonované formy sloučeniny obecného vzorce (XIII), kterou lze připravit z odpovídajícího salicylaldehydu (kde R^{10} znamená atom vodíku) a aromatického aminu a následnou reakcí s bází alkalického kovu (například hydridem alkalického kovu) za vzniku aryloxydu.

Sloučeniny obecného vzorce (III) a (IX) lze připravit reakcí pyrrol-2-karboxyaldehydu s vhodným aromatickým aminem za vzniku pyrrol-2-iminu, následnou reakcí se silnou bází za vzniku pyrrolového aniontu a následnou reakcí tohoto pyrrolového aniontu s výše popsányi niklovými prekurzory za vzniku nikelnatého komplexu.

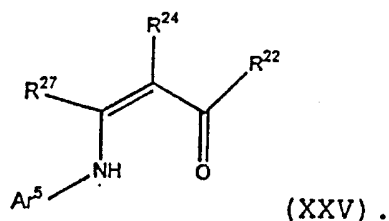
Podobně lze z thiofen-2-karboxylátu alkalického kovu a výše popsányi niklových prekurzorů připravit sloučeniny obecného vzorce (IV) a (X).

Pokud K znamená CR^{27} , potom lze ligand pro sloučeniny (V) a (XI) připravit reakcí odpovídajícího ketonu (který může obsahovat další funkční skupiny) s aromatickým aminem, která poskytne

29



což je tautomer

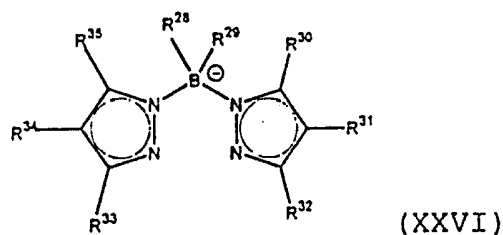


Použitelné ketony pro přípravu sloučenin obecného vzorce (V) a (XI) zahrnují ethylacetoacetát, ethyl 2-ethylacetoacetát, isobutylacetoacetát, t-butylacetoacetát, S-t-butylacetoacetát, allylacetoacetát, ethyl 2-methylacetoacetát, methyl 2-chloroacetoacetát, ethyl 2-chloroacetoacetát, methyl 4-chloroacetoacetát, ethyl 4-chloroacetoacetát, ethyl 4,4,4-trifluoroacetoacetát, S-methyl 4,4,4-trifluoro-3-oxothiobutyrate, 2-methoxyethyl acetoacetát, methyl 4-methoxyacetoacetát, methylpropionylacetát, ethylpropionylacetát, ethylisobutyrylacetát, methyl 4,4-dimethyl-3-oxopentanoát, ethylbutyrylacetát, ethyl 2,4-dioxovalerát, methyl 3-oxo-6-oktenoát, dimethyl 1,3-acetondikarboxylát, diethyl 1,3-acetondikarboxylát, di-t-butyl 1,3-acetondikarboxylát, dimethyl 3-oxoadipát, diethyl 3-oxopimelát, dimethylacetylsukcinát, diethylacetylsukcinát, diethyl 2-acetylglutarát, methyl 2-cyklopentátkarboxylát, ethyl 2-cyklopentankarboxylát, ethyl 4-methyl-2-cyklohexanon-1-karboxylát, ethyl 4-methyl-2-cyklohexanon-1-karboxylát, ethyl 3-(1-adamantyl)-3-oxopropionát, methyl 2-oxo-1-cykloheptankarboxylát, N-t-butylacetoamid, 2-chloro-N,N-di-

methylacetoacetamid, 4,4,4-trifluoro-1-fenyl-1,3-butandion, 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftyl)-1,3-butandion, 2-acetyl-1-tetralon, ethyl 2-benzylacetoacetónát, methyl 1-benzyl-4-oxo-3-piperidinkarboxyláthydrochlorid, benzylacetoacetát, acetoacetanilid, o-acetoacetotoluid, N-(2,4-dimethylfenyl)-3-oxobutyramid, o-acetoacetanisidid, 4'-chloroacetoacetanilid a 1,1,1-trifluoro-3-thianoylacetón.

Pokud K ve sloučeninách obecného vzorce (V) a (XI) znamená atom dusíku a R^{24} znamená nitril, potom lze ligand připravit reakcí $R^{22}C(O)CH_2CN$ s diazoniovou solí odpovídajícího arylaminu, viz například V. P. Kurbatov a kol., Russian Journal of Inorganic Chemistry, sv. 42, str. 898-902 (1997). Zde lze rovněž nalézt přehled způsobů přípravy ligandů, pokud K znamená CR^{27} .

Ligandy, které obsahují bor a jsou potřebné pro sloučeniny obecného vzorce (VI), (XII) a

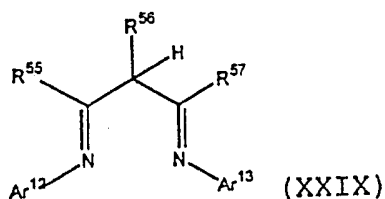


lze připravit známými postupy, viz například S. Trofimenko, Prog. Inorg. Chem., sv. 34, str. 115-210 (1986) a S. Trofimenko, Chem. Rev., sv. 93, str. 943-980 (1993).

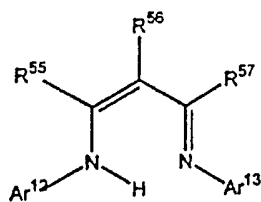
Syntézy ligandů tropolonového typu, které jsou potřebné pro sloučeniny (XVIII) a (XIX), jsou popsány v J. J. Drysdale a kol., J. Am. Chem. Soc., sv. 80, str. 3672-3675 (1958); W. R. Brasen a kol., sv. 83, str. 3125-3138

(1961); a G. M. Villacorta a kol., J. Am. Chem. Soc., sv. 110, str. 3175-3182 (1988). Tyto ligandy lze zreagovat výše popsaným způsobem a získat tak odpovídající niklový komplex.

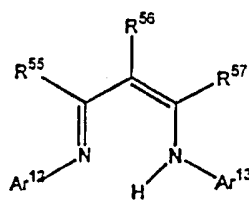
Ligand pro sloučeniny obecného vzorce (XXVII) a (XXVIII),



nebo jeden z jeho tautomerů,

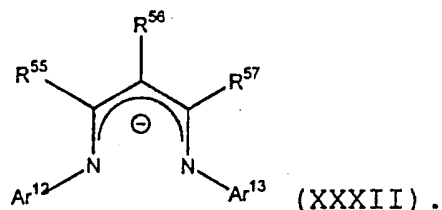


a



lze připravit reakcí vhodné α,γ -dioxosloučeniny, například 1,3-dionu nebo 1,3-dialu nebo podobné sloučeniny, s vhodným aromatickým aminem, viz například J. E. Parks a kol., Inorg. Chem. sv. 7, str. 1408 (1968); R. H. Holm, Prog. Inorg. Chem., sv. 14, str. 241 (1971); a P. C. Healy a kol., Aust. J. Chem., sv. 32, str. 727 (1979).

Pokud může ligandový prekurzor tvořit tautomer, potom lze zpravidla ligand samotný považovat za tautomer. Monoaniontový ligand odvozený ze sloučeniny obecného vzorce (XXIX) a jeho tautomery lze například zapsat následujícím způsobem



U sloučenin obecného vzorce (XXVII) a (XXVIII), ve kterých L a/nebo G znamená atom dusíku, lze ligand připravit způsobem popsáným v Y. A. Ibrahim a kol., Tetrahedron, sv. 50, str. 11489-11498 (1994) a ve zde zmíněných odkazech.

Ligandy pro sloučeniny obecného vzorce (XXXVII) a (XXXXI) lze připravit způsoby popsány v Phosphorous, Sulfur and Silicon, sv. 47, str. 401 a následující (1990) a analogickými reakcemi.

Ligandy pro sloučeniny obecného vzorce (XXVIII) a (XXXXII) lze připravit reakcí R_2PLi (z R_2PH a $n-BuLi$) s propylensulfidem, která poskytne $R_2CH_2CH(CH_3)SLi$, a analogickými reakcemi.

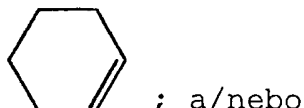
Ligandy pro sloučeniny obecného vzorce (XXXIX) a (XXXXIII) a pro sloučeniny obecného vzorce (XXXX) a (XXXXIV) jsou komerčně dostupné. Ligandy, které byly použity zde, byly zakoupeny u společnosti Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI, USA.

Ve sloučeninách (a ligandech obsažených v těchto sloučeninách) obecného vzorce (I) až (XII), (XVIII), (XIX), (XXVII), (XXVIII) a (XXXVII) až (XXXXIV) jsou výhodné určité skupiny. Pokud jsou tyto skupiny přítomny, potom znamenají:

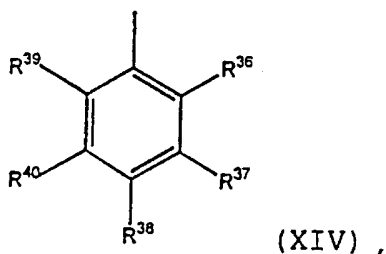
R^1 a R^2 oba znamenají atom vodíku; a/nebo

R^3 znamená alkylovou nebo arylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, výhodněji R^3 znamená t-butylovou skupinu; a/nebo

R^1 , R^2 a R^3 společně znamenají



Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^{10} a Ar^{11} znamenají každý nezávisle

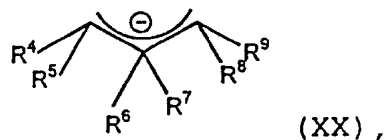


ve kterém R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu, za předpokladu, že libovolné dva z R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} , které jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh (například 9-anthracenylová skupina) a zvláště výhodné je, pokud R^{36} a R^{39} znamenají halogenovou skupinu, fenylovou skupinu nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a ještě výhodnější je, pokud R^{36} a R^{39} znamenají metylovou skupinu, bromoskupinu, chloroskupinu, t-butylovou skupinu, atom vodíku nebo isopropylovou skupinu; a/nebo

R^{78} znamená Ar^3 , což je arylová skupina nebo substituovaná arylová skupina;

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^{10} a Ar^{11} znamenají každý nezávisle 2-pyridylovou skupinu nebo substituovanou 2-pyridylovou skupinu;

pokud π -allylová skupina znamená



potom R^4 , R^5 , R^6 a R^8 znamenají atom vodíku; a/nebo

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 a R^9 znamenají atom vodíku; a/nebo

R^4 , R^5 , R^6 a R^7 znamenají atom vodíku a R^8 a R^9 znamenají methylovou skupinu;

jeden z R^7 a R^9 znamená $-CO_2R^{41}$ nebo chloroskupinu a druhý znamená atom vodíku a R^{41} znamená hydrokarbylovou skupinu, výhodně alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku; a/nebo

R^{11} , R^{12} , R^{13} a R^{14} znamenají nezávisle chloroskupinu, bromoskupinu, jodoskupinu, alkylovou skupinu, alkoxy-skupinu, atom vodíku nebo nitroskupinu; a/nebo

R^{11} a R^{12} společně tvoří aromatický karbocyklický šestičlenný kruh; a/nebo

R^{14} a R^{12} oba znamenají chloroskupinu, bromoskupinu, jodoskupinu, t-butylovou skupinu nebo nitroskupinu; a/nebo

R^{11} a R^{13} znamenají methoxyskupinu;

R^{14} znamená atom vodíku a R^{12} znamená nitroskupinu; a/nebo

jeden nebo více R^{11} , R^{12} , R^{13} a R^{14} znamená atom vodíku;
a/nebo

R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} a R^{20} znamenají atom vodíku a R^{21}
znamená methylovou skupinu; a/nebo

K znamená CR^{27} ; a/nebo

R^{27} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu,
substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční
skupinu; a/nebo

R^{27} znamená alkylovou skupinu, výhodněji methylovou
skupinu; a/nebo

R^{24} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu,
kyanoskupinu nebo halogenoskupinu, výhodněji atom vodíku;
a/nebo

R^{22} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo $-OR^{117}$, ve
které R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu, výhodněji
alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, nebo R^{22}
znamená fenylovou skupinu; a/nebo

R^{32} a R^{33} oba znamenají alkylovou skupinu obsahující 1
až 6 atomů uhlíku nebo fenylovou skupinu, výhodněji
isopropylovou skupinu; a/nebo

R^{28} a R^{29} oba znamenají atom vodíku nebo fenylovou
skupinu; a/nebo

R^{30} , R^{31} , R^{34} a R^{35} znamenají všechny atom vodíku; a/nebo

R^{31} a R^{32} společně a R^{33} a R^{34} znamenají šestičlenný
aromatický karbocyklický kruh mající t-butylovou skupinu
vicinální k polohám R^{32} a R^{33} ; a/nebo

R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{53} a R^{54} znamenají atom vodíku; a/nebo

L znamená CR^{55} , ve kterém R^{55} znamená hydrokarbylovou skupinu, atom vodíku nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu; a/nebo

G znamená CR^{57} , ve kterém R^{57} znamená hydrokarbylovou skupinu, atom vodíku nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu; a/nebo

výhodněji R^{55} a R^{57} oba znamenají alkylovou skupinu, fluorovanou alkylovou skupinu a výhodněji methylovou skupinu; a/nebo

R^{56} znamená atom vodíku; a/nebo

Ar^{12} a Ar^{13} oba znamenají 2,6-diisopropylfenylovou skupinu; a/nebo

R^{97} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{87} , R^{88} a R^{89} znamenají každý nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu; a/nebo

R^{90} , R^{91} , R^{92} a R^{93} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu, výhodněji arylovou skupinu a zvláště výhodně fenyllovou skupinu; a/nebo

R^{94} a R^{95} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu; a/nebo

R^{96} , R^{97} , R^{98} a R^{99} znamenají každý nezávisle atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu; a/nebo

E znamená atom dusíku nebo CR^{108} ; a/nebo

R^{108} znamená atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu; a/nebo

R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} a R^{107} znamenají nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo halogenoskupinu; a/nebo

R^{109} , R^{110} , R^{111} , R^{112} , R^{113} , R^{114} , R^{115} a R^{116} znamenají nezávisle atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu.

Konkrétní výhodné sloučeniny obecného vzorce (I) až (IV) a (VI) jsou uvedeny v Tabulce A. Stejná seskupení uvedená v tabulce jsou rovněž výhodná pro analogické sloučeniny obecného vzorce (VII) až (X) a (XII). Ve všech těchto sloučeninách, kde jsou aplikovatelné substituenty R^4 , R^5 , R^6 , R^8 , R^9 [ve výše uvedené sloučenině obecného vzorce (XX)], R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{30} a R^{35} , všechny tyto substituenty znamenají atom vodíku (pokud není uvedeno jinak), R^{10} znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, R^{21} znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu a R^7 znamená $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (s výjimkou případu, kdy je pod čarou uveden jiný význam). U sloučenin, ve kterých se objeví L^1 a L^2 , zejména u sloučenin obecného vzorce (VIII), potom L^1 výhodně znamená nitril, například benzonitril, p-methylbenzonitrilmethylnitril nebo pyridin nebo substituovaný pyridin, například 2,6-dimethylpyridin. Výhodný L^2 znamená alkylovou skupinu, zejména methylovou skupinu. L^1 a L^2 mohou společně tvořit π -allylovou skupinu nebo π -benzylovou skupinu, ale pro všechny sloučeniny, ve kterých jsou přítomny L^1 a L^2 (tj. zkombinované), je výhodné, pokud neznamenaají π -allylovou nebo π -benzylovou skupinu.

Tabulka B uvádí specifické výhodné sloučeniny obecného vzorce (V), (XXXVII) a (XXXIX) a rovněž odpovídající sloučeniny obecného vzorce (XI), (XXXXI) resp. (XXXXIII). U všech těchto sloučenin Ar^5 znamená 2,6-diisopropylfenylovou

skupinu, K znamená CCH_3 , R^{24} , R^{79} , R^{80} , R^{82} , R^{85} , R^{87} , R^{88} a R^{89} znamenají atom vodíku a R^{90} , R^{91} , R^{92} a R^{93} znamenají fenylovou skupinu.

U zvláště výhodných sloučenin obecného vzorce (XXVII) a odpovídajících sloučenin obecného vzorce (XXVIII) Ar^{12} a Ar^{13} znamenají 2,6-diisopropyl-fenylovou skupinu, L a G znamenají CCH_3 a R^{56} znamená atom vodíku.

U specifických výhodných sloučenin obecného vzorce (XXXVIII) a odpovídajících sloučenin obecného vzorce (XXXVII) R^{94} a R^{95} každý znamená cyklohexylovou skupinu, R^{96} , R^{97} a R^{98} znamenají atom vodíku a R^{99} znamená methylovou skupinu.

U specifické výhodné sloučeniny obecného vzorce (XXXX) a odpovídající sloučeniny obecného vzorce (XXXXIV) R^{110} , R^{111} , R^{114} a R^{115} znamenají atom vodíku a R^{109} , R^{112} , R^{113} a R^{116} znamenají methylovou skupinu.

pokračování

Slouč. ^c	R ¹	R ²	R ³	Ar ¹ a Ar ²	Ar ³	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	Ar ⁴	R ²⁸	R ²⁹	R ³⁰	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵
IIIa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6-i-Pr-Ph	-	-	-	-	-	-	-	-
VIa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	H	H	H	d	d	d	d	H
VIb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ph	Ph	H	H	i-propyl	i-propyl	H	H

^a R¹, R² a R³ společně znamenají =CH-CH₂-CH₂-CH₂-, ve kterém je vinylový uhlík vicinální k aminovému atomu dusíku

^b R¹¹ a R¹² společně tvoří šestičlenný aromatický kruh (dva kondenzované kruhy společně tvoří naftalenovou skupinu)

^c R⁷ v (XX) znamená -CO₂CH₃, všechny ostatní skupiny (XX) znamenají atom vodíku

^d R³¹ a R³² a R³³ a R³⁴ spolu vždy tvoří šestičlenný aromatický karbocyklický kruh substituovaný t-butylovou skupinou na atomech uhlíku, které jsou vicinální k polohám R³² a R³³

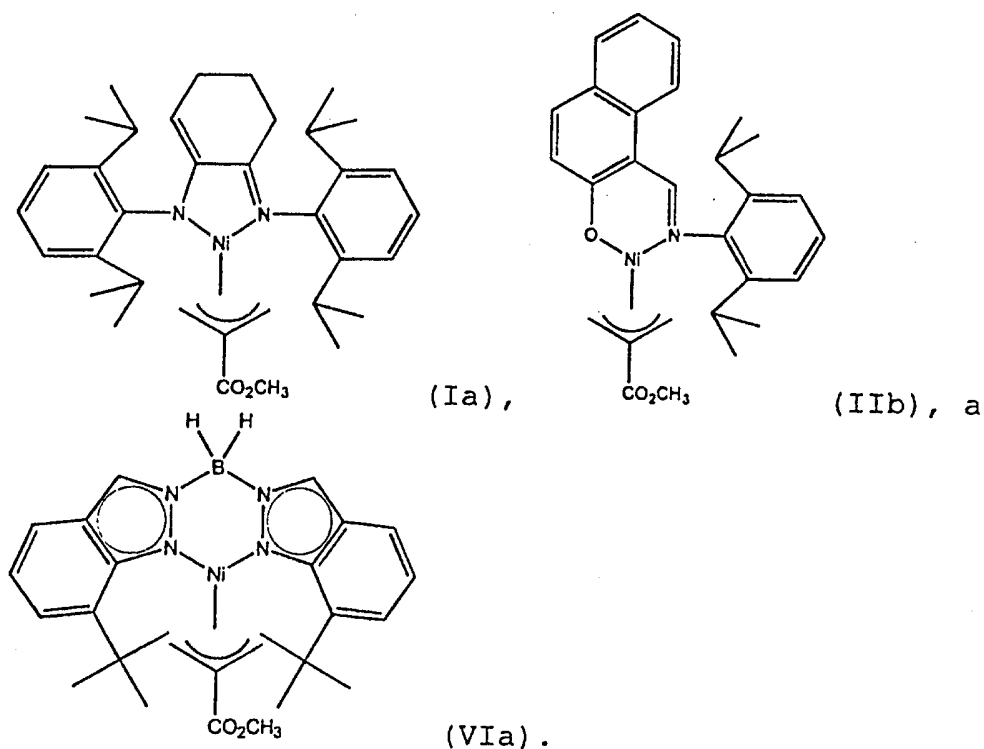
^e R¹⁰ a R⁷⁸ společně znamenají -OCH₂C(CH₃)₂-, ve kterém je atom kyslíku navázán na atom uhlíku

^f 1,2,3,4-tetrahydro-1-naftylová skupina

Tabulka B

Slouč.	R ²²	R ⁸¹	R ⁸³	R ⁸⁴	R ⁸⁶	T	E	R ¹⁰⁰	R ¹⁰¹	R ¹⁰²	R ¹⁰³	R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵	R ¹⁰⁶	R ¹⁰⁷
Va	OMe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vb	Me	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
XXXVIIa	-	Me	H	H	Me	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
XXXVIIb	-	H	Me	Me	H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
XXXIXa	-	-	-	-	-	S	N	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
XXXIXb	-	-	-	-	-	NH	CCH ₃	Br	H	H	Br	Br	H	H	Br

Z důvodů jednoznačnosti jsou zde uvedeny struktury sloučenin obecného vzorce (Ia), (IIb) a (IVa)



U sloučeniny obecného vzorce (XXXIII) je výhodné, pokud:

R^{58} , R^{59} , R^{60} , R^{62} , R^{63} a R^{64} znamenají nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dvě z těchto skupin jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh;

R^{66} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu; a

R^{61} a R^{65} znamenají nezávisle hydrokarbylovou skupinu obsahující 2 nebo více atomů uhlíku nebo substituovanou

hydrokarbylovou skupinu obsahující 2 nebo více atomů uhlíku.

R^{58} , R^{59} , R^{60} , R^{62} , R^{63} a R^{64} znamenají každý atom vodíku; a/nebo

R^{66} znamená atom vodíku; a/nebo

R^{61} a R^{65} znamenají nezávisle alkylovou skupinu a výhodněji oba znamenají isopropylovou skupinu nebo methylovou skupinu.

U výhodné sloučeniny nebo u výhodného ligandu obecného vzorce (XVIII) a (XIX):

R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{53} a R^{54} znamenají atom vodíku; a/nebo

Ar^{10} a Ar^{11} znamenají fenylovou skupinu substituovanou 2,6-dialkylovou skupinou, výhodněji 2,6-dimethyfenylovou skupinu nebo 2,6-diisopropylfenylovou skupinu.

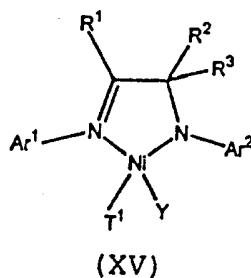
Monoaniontové ligandy, do kterých lze přidat zde uvedené olefiny, zahrnují hydrid, alkylovou skupinu, substituovanou alkylovou skupinu, arylovou skupinu, substituovanou arylovou skupinu nebo $R^{26}C(=O)-$, ve kterém R^{26} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a π -allylovou skupinu a π -benzylovou skupinu, jakou je například $\eta^3-C_6H_5$, viz například J. P. Collman a kol., Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Book, Mill Valley, CA, 1987. Tyto skupiny jsou rovněž popsány v patentové přihlášce WO 96/23010.

Ve sloučenině obecného vzorce (XXXVI) je výhodné, pokud R^{68} znamená $-OR^{117}$ nebo arylovou skupinu a/nebo R^{75}

znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a/nebo R^{76} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu, výhodně atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu.

U druhého, zde popsaného, polymeračního postupu se do polymeračního procesu přidá nikelnatý komplex, kterým je jeden ze sloučenin obecného vzorce (VII) až (XII), (XIX), (XXVIII) nebo (XXXI) až (XXXIV) jako takový, nebo se vytvoří v polymeračním procesu *in situ*. Ve skutečnosti se v průběhu procesu může vytvořit více než jeden takový komplex, například se může vytvořit počáteční komplex, který posléze zreaguje a vytvoří polymer se živým koncem, který takový komplex obsahuje.

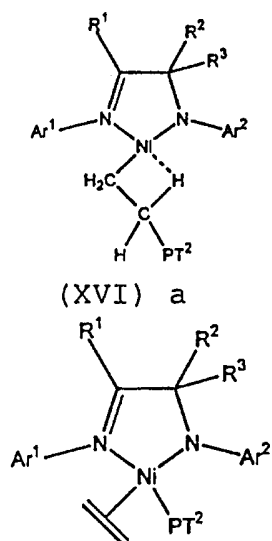
Příkladem takového komplexu, který může být vytvořen na počátku polymeračního procesu *in situ*, je



ve kterém R^1 až R^3 , Ar^1 a Ar^2 mají výše uvedený význam, T^1 znamená hydrid, alkylovou skupinu nebo $R^{42}C(=O)-$, ve kterém R^{42} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo jakýkoliv jiný monoaniontový ligand, do kterého lze přidat ethylen a Y znamená neutrální ligand, nebo T^1 a Y společně znamenají dvou vazný monoaniontový ligand, do kterého lze přidat ethylen.

Podobné komplexy lze rovněž vytvořit s ligandy ve sloučeninách obecného vzorce (VIII) až (XII), (XIX), (XXVIII) a (XXXI) až (XXXIV). Tyto komplexy lze přidat do procesu přímo nebo je lze vytvořit *in situ*.

Po zahájení olefinové polymerace může mít uvedený komplex následující formy



ve kterých R¹ až R³, Ar¹ a Ar² mají výše definované významy, P znamená dvouvalenční (poly)olefinovou skupinu [specifickým olefinem ve sloučeninách obecného vzorce (XVI) a (XVII) je ethylen], -(CH₂)_x-, ve kterém x znamená celé číslo 2 nebo vyšší a T² znamená koncovou skupinu, například některou ze skupin uvedených v seznamu pro již zmíněné T¹. Forma komplexu (XVI) je tzv. agostická forma komplexu. Podobné komplexy lze rovněž vytvořit s ligandy ve sloučeninách obecného vzorce (VIII) až (XII), (XI), (XXVIII) a (XXXI) až (XXXIV). Rovněž lze připravit analogické sloučeniny s dalšími olefiny namísto ethylenu. Ve všech zde popsanych polymeračních procesech se polymerace olefinu provádí při teplotě přibližně -100°C až +200°C, výhodně při teplotě přibližně 0°C až 150°C a

výhodněji při teplotě přibližně 25°C až 100°C. Koncentrace olefinu, při které se polymerace olefinu provádí, není kritická. Vhodným tlakovým rozmezím pro ethylen a propylen je přibližně atmosférický tlak až 275 MPa.

Polymerační procesy podle vynálezu mohou probíhat v přítomnosti různých kapalin, zejména aprotických organických kapalin. Katalytický systém, olefin a polyolefin nemusí být v těchto kapalinách rozpustné, ale je zřejmé, že by tyto kapaliny neměly bránit polymerační reakci. Mezi vhodné kapaliny pro tyto účely lze zařadit alkany, cykloalkany, vybrané halogenované uhlovodíky a aromatické uhlovodíky. Výhodným rozpouštědlem jsou uhlovodíky. Zvláště vhodnými rozpouštědly jsou hexan, toluen, benzen, chloroform, methylenchlorid, 1,2,4-trichlorobenzen, p-xylen a cyklohexan.

Katalyzátory podle vynálezu mohou být „heterogenizované“ potažením nebo mohou být jiným způsobem přichyceny k pevným nosičům, například k silice nebo alumině. V případě, kdy se aktivní katalytické druhy vytvoří reakcí se sloučeninou, jakou je například alkylaluminium sloučenina, se nosič, který má být potažen alkylaluminiovou sloučeninou nebo nosič, ke kterému se tato sloučenina přichytí jiným způsobem, uvede do kontaktu s prekurzorem niklové sloučeniny za vzniku katalytického systému, ve kterém je aktivní niklový katalyzátor „přichycen“ k pevnému nosiči. Tyto katalyzátory na nosiči lze použít při polymeracích v organických kapalinách, které byly popsány v předchozím odstavci. Tyto katalyzátory na nosiči lze rovněž použít při tzv. polymeracích v plynné fázi, při kterých olefin(y), který(é) polymeruje(í), je(jsou) do polymerační směsi

přidáván(y) v plynné fázi a polymerační směs neobsahuje žádnou kapalnou fázi.

V definicích všech způsobů polymerace jsou zahrnuty směsi výchozích materiálů, které vedou k tvorbě *in situ* niklových sloučenin, specifikovaných ve všech způsobech polymerace.

Ve všech příkladech jsou tlaky uváděny jako manometrické.

Kvantitativní ^{13}C NMR data pro jednotlivé polymery se získaly za použití 10mm sondy, zpravidla na 15% až 20% roztocích polymeru a 0,05M Cr(acetylacetonát)₃ v 1,2,4-trichlorobenzenu při 120°C až 140°C. Úplný popis stanovení větvení pomocí ^{13}C a ^1H NMR a definici větví lze nalézt v patentové přihlášce WO 96/23010, která je zde uvedena formou odkazu.

V příkladech jsou uvedeny následující zkratky:

Am	-	amyl
Bu	-	butyl
Cy	-	cyklohexyl
E	-	ethylen
Et	-	ethyl
GPC	-	gelová permeační chromatografie
Me	-	methyl
MI	-	tavný index
Mn	-	číselná průměrná molekulová hmotnost
Mw	-	hmotnostní průměrná molekulová hmotnost
MW	-	molekulová hmotnost
N	-	norbornen
P	-	propylen
PE	-	polyethylen

PDI	-	polydisperzita, M_w/M_n
PMAO	-	poly(methylaluminoxan)
Pr	-	propyl
RI	-	index lomu
rt	-	pokojová teplota
S	-	styren
TBC	-	1,3,5-trichlorobenzen
THF	-	tetrahydrofuran
T.t.	-	teplota tání
tmeda	-	N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin
TO	-	přeměny, počet molů zpolymerovaného monomeru na mol použitého katalyzátoru (niklové sloučeniny)

Následující příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně stanoven přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezuPříklad 1-16

Syntéza ligandu

Syntéza ligandu a deprotonizace se provedly, není-li stanoveno jinak, za použití níže uvedených obecných postupů. Obecný postup syntézy iminu je založen na publikovaných postupech syntézy iminů substituovaných N-arylovou skupinou, kterou lze nalézt v následujícím dokumentu: Tom Dieck, H.; Svoboda, M.; Grieser, T. Z. *Naturforsch* **1981**, 36b, 823-832. Podstatou syntézy $\text{ArN}=\text{CH}-\text{CH}(t\text{-Bu})-\text{N}(\text{Ar})(\text{Li})$ [$\text{Ar} = 2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$] je publikovaná syntéza $(t\text{-Bu})\text{N}=\text{CH}(t\text{-Bu})-\text{N}(t\text{-Bu})(\text{Li})$: Gardiner, M. G.; Raston, C. L. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4206-4212. Syntéza $\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})-\text{NH}(\text{Ar})$ [$\text{Ar} = 2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$] byla publikována v patentové přihlášce WO 96/23010, přičemž získaná sloučenina se deprotonovala za použití níže uvedeného obecného postupu. Bis(pyrazolyl)borátové anionty, které se použily pro syntézu komplexů 18 a 19, poskytl S. Trofimenko (DuPont), který je syntetizoval způsoby publikovanými v následujícím přehledu: Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.

Obecný postup pro syntézu iminů

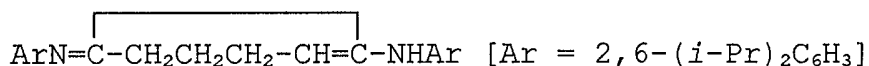
Do methanolového roztoku aldehydu a anilinu (přibližně 1,1 až 1,2 ekviv.) se v digestoři přidal katalyzátor na bázi kyseliny mravenčí. Reakční směs se míchala a výsledná sraženina se izolovala filtrací na fritě a propláchla methanolem. Získaný produkt se potom rozpustil v diethyl-

etheru nebo dichloromethanu a přes noc míchal nad bezvodým síranem sodným. Roztok se přefiltroval přes fritu opatřenou Celite a produkt se získal odpařením rozpouštědla ve vakuu.

Obecný postup pro syntézu sodných solí

Protonované formy ligandů se rozpustily v suché skříni, v bezvodém tetrahydrofuranu. Do roztoku se pozvolna přidal pevný hydrid sodný a získaná reakční směs se potom míchala přes noc. Následující den se roztok přefiltroval přes fritu obsahující suchý Celite. Po odstranění rozpouštědla se získaný prášek vysušil ve vakuu. Až na některé výjimky (například Příklad 1) nebyly sodné soli rozpustné v pentanu a dále se purifikovaly promýváním v etheru.

Příklad 1



Do roztoku 1,2-cyklohexandionu (0,25 g, 2,2 mmol) a 2,6-diisopropylanilinu (0,85 ml, 4,5 mmol) v 5 ml methanolu se přidala kapka kyseliny mravenčí. Reakční směs se tři dny míchala při pokojové teplotě. Takto vytvořená bílá, pevná látka se přefiltrovala, promyla malým množstvím methanolu a vysušila ve vakuu. Po rekrystalizaci z horkého methanolu se produkt (0,4 g; 41% výtěžek; t.t. 81°C až 83°C) izoloval ve formě krystalů.

^1H NMR (CDCl_3), 300 MHz, rt): δ 7,28-7,08 (m, 6, H_{aryl}), 6,45 (s, 1, NH), 4,84 (t, 1, $J = 4,6\text{-CH=CNHAr}$), 3,30 (septet, 2, $J = 6,88$, CHMe_2), 2,86 (septet, 2, $J = 6,87$, $\text{C}'\text{HMe}_2$), 2,22

(m, 4, $\text{ArN}=\text{CCH}_2\text{CH}_2-$), 1,75 (m, 2, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CNHAr}$), 1,24 a 1,22 (d, 12 každý, CHMe_2 a $\text{C}'\text{HMe}_2$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt) δ 162,1, 147,3, 145,8, 139,6, 137,0 a 136,4 ($\text{ArNH}-\text{C}-\text{C}=\text{NAr}$, Ar: C_{ipso} , C_o ; Ar': C_{ipso} , C_o), 126,5, 123,4, 123,3 a 122,9 (Ar: C_p , C_m ; Ar': C_p , C_m), 106,0 ($\text{ArNHC}=\text{CH}-$), 29,3, 28,4 a 28,3 ($\text{ArNHC}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{NAr}$), 24,2 a 23,30 (CHMe_2 , $\text{C}'\text{HMe}_2$), 23,25 a 22,9 (CHMe_2 , $\text{C}'\text{HMe}_2$).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, $\text{THF}-d_8$): nekoordinoval se žádný THF.

Příklad 2

$\text{ArN}=\text{CH}-\text{CH}(\text{t-Bu})-\text{N}(\text{Ar})(\text{Li})$ [Ar = 2,6-(*i*-Pr) $_2\text{C}_6\text{H}_3$]

V dusíkem naplněné suché skříně se do baňky se zaobleným dnem přefiltrovalo přes nízkou vrstvu suchého Celite t-BuLi (7,81 ml, 0,7M roztoku v pentanu). Baňka se ochladila v suchém mrazicím boxu na -35°C . V průběhu 15 minut se do ochlazeného roztoku t-BuLi přidal diimin $\text{ArN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NAr}$ [Ar = 2,6-(*i*-Pr) $_2\text{C}_6\text{H}_3$] ve formě pevné látky. Reakční směs se míchala přibližně 2 hodiny, až poskytla viskózní červený roztok. Roztok se naředil pentanem a následně přefiltroval přes fritu z Celite. Výsledný čirý roztok se zahustil za vakua a následně ochladil v suchém mrazicím boxu na -35°C . Tímto způsobem se získal oranžový prášek (3,03 g, 51,8% výtěžek, 1. sklizeň).

^1H NMR ($\text{THF}-d_8$, 300 MHz, rt) δ 8,29 (s, 1, $\text{CH}=\text{N}$), 7,08 (d, 2, $J = 7,4$, Ar: H_m), 7,00 (t, 1, $J = 7,0$, Ar: H_p), 6,62 (m, 2, Ar: H_m), 6,14 (t, 1, $J = 7,4$, Ar: H_p), 4,45 (s, 1, $\text{CH}(\text{t-Bu})$), 3,08 (br septet, 2, CHMe_2), 3,05 (septet, 2, $J = 6,8$

CHMe₂), 1,35 (d, 3, J = 6,7, CHMe₂), 1,13 (d, 3, J = 7,0, CHMe₂), 1,13 (br s, 12, CHMe₂), 1,02 (d, 3, J = 6,7, CHMe₂), 0,93 (s, 9, CMe₃); ¹³C NMR (THF-d₈, 75 MHz, rt) δ 184,5 (N=CH), 161,9 a 150,1 (Ar, Ar': C_{ipso}), 139,7, 139,5 (br), 139,0 (br) a 137,3 (Ar, Ar': C_o), 125,0, 124,0, 123,5, 122,4 a 112,2 (Ar, Ar': C_m a C_p), 80,8 (CH(t-Bu)), 41,5 (CMe₃), 29,3, 28,6, 27,8, (br), 26,5 (br), 26,3, 25,9, 25,6, 25,0 a 23,3 (br) (Ar, Ar': CHMe₂; CMe₃).

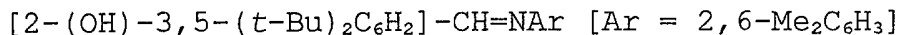
Příklad 3

[2-(OH)-3,5-(t-Bu)₂C₆H₂]-CH=NAr [Ar = 2,6-(i-Pr)₂C₆H₃]

Při přípravě této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 10,1 g (43,0 mmol) 3,5-di-t-butyl-2-hydroxybenzaldehydu a 9,91 g (55,9 mmol, 1,30 ekviv.) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se izoloval světle žlutý prášek (10,5 g, 62,1% výtěžek).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, rt) δ 13,50 (s, 1, OH), 8,35 (s, 1, CH=NAr), 7,56 (d, 1, J = 2,7, H_{aryl}), 7,22 (m, 4, H_{aryl}), 3,08 (septet, 2, J = 6,8, CHMe₂), 1,55 (s, 9, CMe₃), 1,39 (s, 9, C'Me₃), 1,23 (d, 12 J = 6,7, CHMe₂).

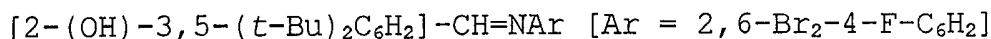
Sodná sůl se syntetizovala výše popsaným obecným postupem. ¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): koordinovalo se 0,63 ekviv. THF.

Příklad 4

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,05 g (13,0 mmol) 3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxybenzaldehydu a 1,89 g (15,6 mmol, 1,20 ekviv.) 2,6-dimethylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (2,00 g, 45,6% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt, OH rezonance nebyla zaznamenána) δ 8,34 (s, 1, $\text{CH}=\text{NAr}$), 7,50 a 7,16 (d, 1 každý, H_{aryl}), 7,10 (d, 2, Ar: H_m), 7,01 (t, 1, Ar: H_p), 2,22 (s, 6, Ar: Me), 1,49 (s, 9, CMe_3), 1,34 (s, 9, $\text{C}'\text{Me}_3$).

Sodná sůl se syntetizovala výše popsaným obecným způsobem. ^1H NMR (300 MHz, $\text{THF}-d_6$): koordinovalo se 0,51 ekviv. THF.

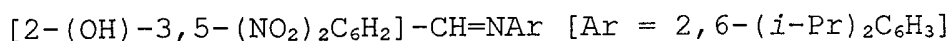
Příklad 5

K přípravě této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 2,12 g (9,05 mmol) 3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxybenzaldehydu a 1,89 g (10,8 mmol, 1,20 ekviv.) 2,6-dibromo-4-fluoroanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (1,11 g, 25,5% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt, OH rezonance nebyla přiřazena) δ 8,45 (s, 1, $\text{CH}=\text{NAr}$), 7,54 (d, 1, H_{aryl}), 7,40 (d, 2, $J_{\text{HF}} \sim 9$, Ar: H_m), 7,19 (d, 1, H_{aryl}), 1,50 (s, 9, CMe_3), 1,35 (s, 9, $\text{C}'\text{Me}_3$).

Sodná sůl se syntetizovala za použití výše popsaného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): koordinovalo se 0,58 ekviv. THF.

Příklad 6

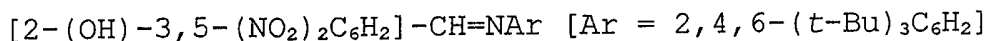


Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 4,98 g (23,5 mmol) 3,5-dinitro-2-hydroxybenzaldehydu a 4,16 g (23,5 mmol) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (6,38 g, 73,1% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt, OH rezonance nebyla přiřazena) δ 9,06 (d, 1, H_{aryl}), 8,52 (d, 1, H_{aryl}), 8,31 (d, 1, $J \sim 6$, $\text{CH}=\text{NAr}$), 7,40 (t, 1, Ar: H_p), 7,30 (d, 2, Ar: H_m), 2,96 (septet, 2, CHMe_2), 1,25 (d, 12, CHMe_2).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): koordinovalo se 0,57 ekviv. THF.

Příklad 7



Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů 3,00 g (14,1 mmol) 3,5-dinitro-2-hydroxybenzaldehydu a 3,88 g (14,9 mmol, 1,06 ekviv.) 2,4,6-tris(*t*-butyl)anilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (4,78 g, 74,5% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt, OH rezonance nebyla přiřazena) δ 9,09 (d, 1, H_{aryl}), 8,41 (d, 1, H_{aryl}), 8,16 (d, 1, $J \sim 12$, $\text{CH}=\text{NAr}$), 7,48 (s, 1, Ar: H_m), 1,38 (s, 18, CMe_3), 1,36 (s, 9, $\text{C}'\text{Me}_3$).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, $\text{THF}-d_8$): koordinovaly se 2 ekviv. THF.

Příklad 8

$[2-(\text{OH})-3,5-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2]-\text{CH}=\text{NAr}$ [Ar = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,11 g (14,7 mmol) 3,5-dinitro-2-hydroxybenzaldehydu a 1,96 g (16,1 mmol, 1,10 ekviv.) 2,6-dimethylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (3,63 g, 78,4% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt, OH rezonance nebyla přiřazena) δ 9,05 (d, 1, H_{aryl}), 8,52 (d, 1, H_{aryl}), 8,42 (d, 1, $J \sim 9$, $\text{CH}=\text{NAr}$), 7,22 (m, 3, Ar: H_p a H_m), 2,36 (s, 6, Ar: Me).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, $\text{THF}-d_8$): koordinovalo se 0,25 ekviv. THF.

Příklad 9

$[2-(\text{OH})-3,5-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2]-\text{CH}=\text{NAr}$ [Ar = 2,6- Br_2 -4-Me- C_6H_2]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,10 g (14,6 mmol) 3,5-dinitro-2-

hydroxybenzaldehydu a 4,64 g (17,5 mmol, 1,20 ekviv.) 2,6-dibromo-4-methylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (5,15 g, přibližně 76,8% výtěžek). ^1H NMR spektrum produktu ukázalo přítomnost methanolu, což vedlo k následnému rozpuštění prášku v tetrahydrofuranu, v suché skříni, pod dusíkovou atmosférou a získaný roztok se na několik dní umístil nad molekulová síta. Roztok se následně přefiltroval přes fritu s Celite a rozpouštědlo se odstranilo odpařováním ve vakuu.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt, OH rezonance nebyla přiřazena; je přítomen ~ 1 ekviv. THF) δ 8,95 (d, 1, $J = 2,8$, H_{aryl}), 8,76 (s, 1, $\text{CH}=\text{NAr}$), 8,71 (d, 1, $J = 2,8$, H_{aryl}), 7,43 (s, 2, Ar: H_m), 2,31 (s, 3, Ar: Me).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, $\text{THF}-d_8$): koordinovaly se 3 ekviv. THF.

Příklad 10

[2-Hydroxynaftyl]- $\text{CH}=\text{NAr}$ [Ar = 2,6-(*i*-Pr) $_2\text{C}_6\text{H}_3$]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 20,1 g (117 mmol) 2-hydroxy-1-naftaldehydu a 24,8 g (140 mmol, 1,20 ekviv.) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se izoloval zlato-žlutý prášek (30,8 g, 79,5% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt) δ 15,30 (d, 1, OH), 9,15 (d, 1, $\text{CH}=\text{N}$), 8,08 (d, 1, H_{naftyl}), 7,98 (d, 1, H_{naftyl}), 7,88 (d, 1, H_{naftyl}), 7,60 (t, 1, H_{naftyl}), 7,45 (t, 1, H_{naftyl}), 7,35 (m, 3, Ar: H_m a H_p), 7,29 (d, 1, H_{naftyl}), 3,20 (septet, 2, CHMe_2), 1,33 (d, 12, CHMe_2).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): koordinovalo se 0,5 ekviv. THF.

Příklad 11

[2-Hydroxynaftyl]-CH=NAr [Ar = 2,6-Me₂C₆H₃]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 33,7 g (196 mmol) 2-hydroxy-1-naftaldehydů a 28,4 g (235 mmol, 1,20 ekviv.) 2,6-dimethylanilinu. Tímto způsobem se izoloval zlato-žlutý prášek (47,2 g, 87,5% výtěžek).

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz, rt, OH rezonance nebyla přiřazena) δ 9,23 (d, 1, N=CH), 8,4-7,1 (m, 9, H_{aryl}), 2,41 (s, 6, Ar: Me).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): koordinovalo se 0,5 ekviv. THF.

Příklad 12

[2-(OH)-3,5-Cl₂C₆H₂]-CH=NAr [Ar = 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 8,67 g (45,4 mmol) 3,5-dichloro-2-hydroxybenzaldehydu a 9,66 g (54,5 mmol, 1,2 ekviv.) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se izoloval světle žlutý prášek (10,7 g, 67,3% výtěžek).

^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz, rt) δ 13,95 (s, 1, OH), 8,20 (s, 1, CH=NAr), 7,50 (d, 1, H_{aryl}), 7,18-6,83 (m, 3, H_{aryl}), 7,23 (d,

1, H_{aryl}), 2,89 (septet, 2, CHMe₂), 1,16 (d, 12, CHMe₂);
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, rt) δ 165,1 (N=CH), 156,1, 145,0,
138,7, 132,9, 129,8, 128,6, 126,2, 123,4, 123,0 a 119,7
(C_{aryl}), 28,3 (CHMe₂), 23,6 (CHMe₂).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): koordinovalo se 0,5 ekviv. THF.

Příklad 13

[2-(OH)-3,5-Cl₂C₆H₂]-CH=NAr [Ar = 2,6-Me₂C₆H₃]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 16,2 g (85,0 mmol) 3,5-dichloro-2-hydroxybenzaldehydu a 11,3 g (93,5 mmol, 1,10 ekviv.) 2,6-dimethylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (18,2 g, 72,7% výtěžek).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, rt) δ 14,15 (s, 1, OH), 8,43 (s, 1, N=CH), 7,65 (d, 1, J = 2,5, H_{aryl}), 7,41 (d, 1, J = 2,5, H_{aryl}), 7,30-7,18 (m, 3, Ar: H_m a H_p), 2,35 (s, 6, Me).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): koordinovalo se 0,33 ekviv. THF.

Příklad 14

[2-(OH)-5-(NO₂)C₆H₂]-CH=NAr [Ar = 2,6-(i-Pr)₂C₆H₃]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 5,22 g (31,2 mmol) 5-nitro-2-hydroxy-

benzaldehydu a 6,65 g (37,5 mmol, 1,20 ekviv.) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (4,39 g, 43,1% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt, OH rezonance nebyla přiřazena) δ 8,38 (s, 1, $\text{CH}=\text{NAr}$), 8,35 (d, 1, $J = 3$, H'_{m} až hydroxy), 8,30 (dd, 1, $J = 9, 3$, H_{m} až hydroxy), 7,23 (s, 3, Ar: H_{m} a H_{p}), 7,15 (d, 1, $J = 9$, H_{o} až hydroxy), 2,93 (septet, 2, CHMe_2), 1,20 (s, 12, CHMe_2).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, THF-d_8): koordinovalo se 0,25 ekviv. THF.

Příklad 15

Pyrrol-2-($\text{CH}=\text{NAr}$) [$\text{Ar} = 2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 5,00 g (52,6 mmol) pyrrol-2-karboxaldehydu a 10,3 g (57,9 mmol, 1,1 ekviv.) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se získal ne zcela bílý prášek.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt) δ 10,96 (s, 1, NH), 8,05 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,26 (s, 3, Ar: H_{m} , H_{p}), 6,68, 6,29 a 6,24 (m, 1 každý, H_{pyrrol}), 3,17 (septet, 2, $J = 6,9$, CHMe_2), 1,20 (d, 12, $J = 7,2$, CHMe_2); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, rt) δ 152,6 ($\text{N}=\text{CH}$), 148,5, 138,9 a 129,9 (pyrrol: C_{ipso} ; Ar: C_{ipso} , C_{o}), 124,5, 124,0, 123,2, 116,5 a 109,9 (pyrrol: 3 CH atomy uhlíku a Ar: C_{m} , C_{p}), 27,9 (CHMe_2), 23,6 (CHMe_2).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$): koordinoval se 1 ekviv. THF.

Příklad 16

(Ar) (H)N-C(Me)=CH-C(O)OMe [Ar = 2,6-(i-Pr)₂C₆H₃]

Do roztoku methylacetátu (5,2 ml; 48,5 mmol) a 2,6-di-isopropylanilinu (8,58 g, 48,5 mmol) v methanolu se přidala koncentrovaná kyselina chlorovodíková (2 kapky). Reakční směs se míchala 30 hodin při pokojové teplotě. Produkt (5,95 g; 45% výtěžek; t.t. 125-127°C) se přefiltroval, promyl malým množstvím methanolu a následně vysušil za vakua. Další produkt (3,79 g, 28% výtěžek; t.t. 115-122°C) se izoloval z matečného louhu.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, rt): δ 9,78 (br s, 1, NH), 7,29 (t, 1, J = 8,1, Ar: H_p), 7,17 (d, 2, J = 8,2, Ar: H_m), 4,71 (s, 1, =CH), 3,70 (s, 3, OMe), 3,10 (septet, 2, J = 6,8, CHMe₂), 1,61 (s, 3, =CMe), 1,22 (d, 6, J = 6,8, CHMeMe'), 1,1,5 (d, 6, J = 6,7, CHMeMe').

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): nekoordinoval se žádný THF.

Příklady 17 až 40

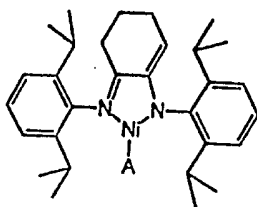
Syntéza niklových komplexů

Obecná syntéza nikloallylových iniciátorů

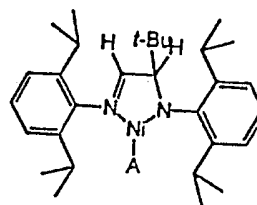
Směs dvou ekvivalentů vhodného aniontového ligandu a jednoho ekvivalentu [(allyl)Ni(μ-X)]₂ (X = Cl nebo Br) se rozpustila v tetrahydrofuranu. Reakční směs se před přefiltrováním několik hodin míchala. Po odstranění rozpouštědla ve vakuu se získal požadovaný produkt. V

závislosti na rozpustnosti produktu se často prováděla další purifikace rozpuštěním produktu v diethyletheru nebo pentanu a jeho opakovaná filtrace nebo promytí produktu diethyletherem nebo pentanem. Díky snadné charakterizaci a zejména díky snadné iniciaci v přítomnosti Lewisových kyselin byla allylovou skupinou (a) $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$. Nicméně se syntetizovaly i další allylové deriváty, u kterých se zkoumala jejich polymerační aktivita. U těchto allylových derivátů allylová skupina znamená (b) H_2CCHCH_2 , (c) $\text{H}_2\text{CCHCHMe}$, (d) $\text{H}_2\text{CCHCMe}_2$, (f) $\text{H}_2\text{CCHCHCl}$ a (g) $\text{H}_2\text{CCHCHPh}$. $[(\text{Allyl})\text{Ni}(\mu\text{-X})]_2$ prekurzory se syntetizovaly za použití postupů publikovaných v následujícím odkazu: Wilke, G.; Bogdanovic, B.; Hardt, P.; Heimbach, P.; Kleim, W.; Kroner, M.; Oberkirch, W.; Tanaka, K.; Steinrucke, E.; Walter, D.; Zimmermann, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 151-164.

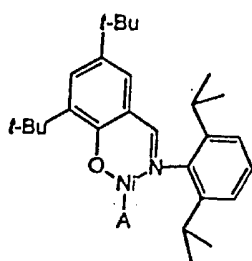
Komplexy 1 až 20 se syntetizovaly za použití výše uvedeného obecného postupu a jejich struktury, syntézy a charakteristiky následují:



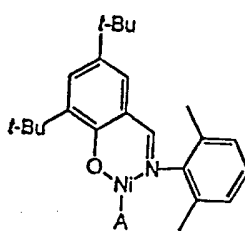
1



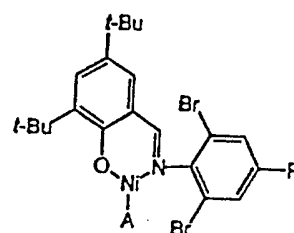
2



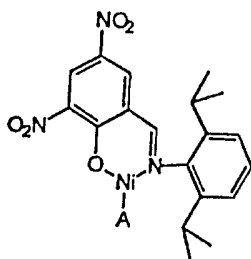
3



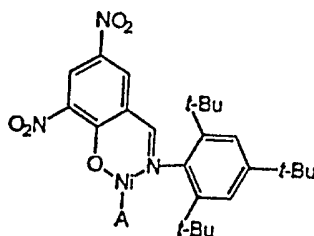
4



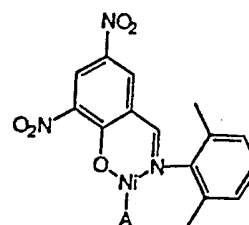
5



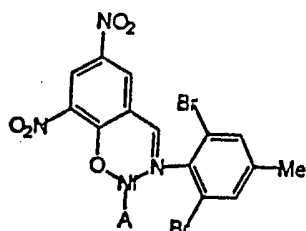
6



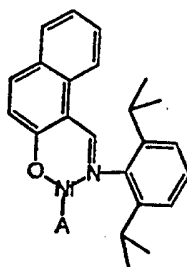
7



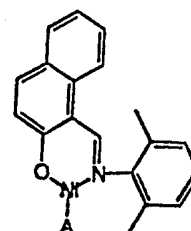
8



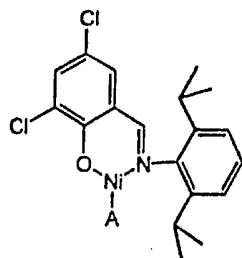
9



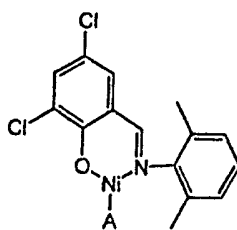
10



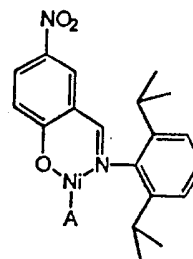
11



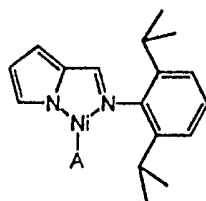
12



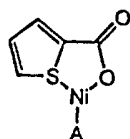
13



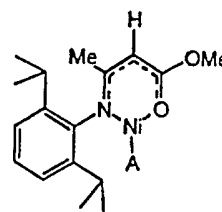
14



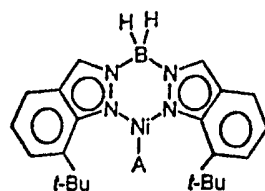
15



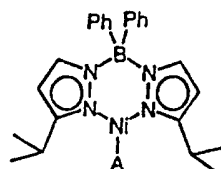
16



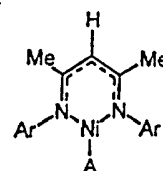
17



18



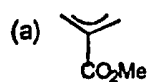
19



Ar = 2,6-(*i*-Pr₂)C₆H₃

20

A (Allyl)



Příklad 17

Komplex 1a

Dva ekvivalenty (610 mg, 1,35 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (321 mg, 0,674 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 655 mg (82,6% výtěžek) temně purpurového prášku.

Příklad 18

Komplex 1d

Dva ekvivalenty (667 mg, 1,47 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (306 mg, 0,737 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CCHCMe}_2$) a poskytly purpurovou pevnou látku.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt, $\text{H}_2\text{CCHCMe}_2$ rezonance nebyla přiřazena) δ 7,25-6,79 (m, 6, H_{aryl}), 4,93 (t, 1, $J = 4,6$, ArNHC=CH-), 4,56 (br m, 1, $\text{H}_2\text{CCHCMe}_2$), 3,48 (septet, 2, $J = 6,9$, CHMe_2), 2,99 (septet, 2, $J = 6,9$, $\text{C}'\text{HMe}_2$), 2,07 (m, 2, Cy: CH_2), 1,92 (m, 2, Cy: CH_2), 1,92 (m, 2, Cy: CH_2), 1,42 (m, 2, Cy: CH_2), 1,2-1,1 (dublety, 24 CHMe_2 , $\text{C}'\text{HMe}_2$), 0,72 a 0,61 (br s, 3 každý, $\text{H}_2\text{CCHCMeMe}'$).

Příklad 19

Komplex 2a

Dva ekvivalenty (1,08 g, 2,44 mmol) lithné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (581 mg,

1,22 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 1,35 g (93,8% výtěžek) červeného prášku. ^1H NMR spektrum v C_6D_6 definuje komplex.

Příklad 20

Komplex 3a

Dva ekvivalenty (4,01 g, 8,71 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (2,07 g, 4,35 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 3,61 g (75,2% výtěžek) zlato-žlutého prášku.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt) δ 7,84 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,44 a 6,92 (d, 1 každý, H_{aryl}), 7,20 (m, 3, Ar: H_m , H'_m a H_p), 3,88 (d, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,86 (septet, 1, CHMe_2), 3,80 (s, 3, OMe), 3,04 (septet, 1, $\text{C}'\text{HMe}_2$), 2,91 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,89 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,43 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,41 a 1,25 (s, 9 každý, CMe_3 a $\text{C}'\text{Me}_3$), 1,37, 1,27, 1,16 a 1,02 (d, 3 každý, CHMeMe' a $\text{C}'\text{HMeMe}'$); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, rt) δ 166,6 ($\text{N}=\text{CH}$), 167,4, 164,7, 153,0, 141,3, 140,9, 139,9, 136,5, 117,7 a 110,9 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$, Ar: C_{ipso} , C_o , C'_o ; Ar': C_{ipso} , C_o , C_m , C'_m), 130,2, 127,9, 126,8, 124,0 a 123,9 (Ar: C_m , C'_m , C_p ; Ar': C_p a C'_o), 59,8 a 47,0 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$), 53,1 (CO_2Me), 35,9 a 34,3 (CMe_3 a $\text{C}'\text{Me}_3$), 31,6 a 30,0 (CMe_3 a $\text{C}'\text{Me}_3$), 29,0, 28,5, 25,7, 25,6, 23,3 a 22,7 (CHMeMe' a $\text{C}'\text{HMeMe}'$).

Jednotlivé krystaly se vytvořily ochlazením pentanového roztoku komplexu v suchém mrazícím boxu na -35°C . Struktura sloučeniny se stanovila rentgenovou krystalografií a ukázalo se, že zjištěná struktura odpovídala navržené struktuře.

Příklad 21

Komplex 4a

Dva ekvivalenty (834 mg, 2,11 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (501 mg, 1,05 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 935 mg (89,7% výtěžek) zlato-žlutého prášku.

^1H NMR (THF- d_8 , 300 MHz, rt) δ 7,94 (s, 1, N=CH), 7,40 (d, 1, H_{aryl}), 7,13-6,92 (m, 3, Ar: H_m , H'_m , H_p), 7,00 (d, 1, H_{aryl}), 3,78 (s, 3, OMe), 3,76 (d, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,80 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,45 (s, 3, Ar: Me), 2,10 (s, 3, Ar: Me'), 1,85 (d, 1, $\text{HH}'\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,60 (t, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,40 a 1,24 (s, 9 každý, CMe_3 a $\text{C}'\text{Me}_3$); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, rt) δ 166,2 (N=CH), 167,3, 164,3, 155,1, 141,1, 136,2, 130,0, 129,4, 118,0 a 110,3 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$, Ar: C_{ipso} , C_o , C'_o ; Ar': C_{ipso} , C_o , C_m , C'_m), 129,8, 128,5, 128,4, 127,8 a 125,6 (Ar: C_m , C'_m , C_p ; Ar': C_p , C'_o), 57,8 a 47,7 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$), 52,8 (OMe), 35,7 a 34,1 (CMe_3 a $\text{C}'\text{Me}_3$), 31,4 a 29,4 (CMe_3 a $\text{C}'\text{Me}_3$), 19,0 a 18,4 (Ar: Me a Me').

Příklad 22

Komplex 5a

Dva ekvivalenty (390 mg, 0,709 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (169 mg, 0,355 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 189 mg (45,8% výtěžek) zlato-žlutého prášku.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, rt, široké rezonance) δ 7,80 (br s, 1, N=CH), 7,50 (br s, 1, H_{aryl}), 7,42 (br s, 1, Ar: H_m , H'_m), 6,96 (br s, 1, H_{aryl}), 3,92 (br s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,86 (br s, 3, OMe), 2,84 (br s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,98 a 1,76 (br s, 1 každý, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,43 a 1,29 (br s, 9 každý, CMe_3 a $\text{C}'\text{Me}_3$).

Příklad 23

Komplex 6a

Dva ekvivalenty (900 mg, 2,10 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (500 mg, 1,05 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 864 mg (77,9% výtěžek) zlato-žlutého prášku.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt) δ 8,40 (d, 1, $J = 3,0$ H_{aryl}), 7,66 (d, 1, $J = 3,0$, H_{aryl}), 7,12 (s, 1, N=CH), 7,10-6,90 (m, 3, Ar: H_m , H'_m , H_p), 4,05 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,49 (septet, 1, $J = 6,9$, CHMe_2), 3,21 (s, 3, OMe), 2,96 (septet, 1, $J = 6,8$ $\text{C}'\text{HMe}_2$), 2,67 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,23 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,34 (br s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,36, 1,15, 0,95 a 0,84 (d, 3 každý, $J = 6,8$, CHMeMe' , $\text{C}'\text{HMeMe}'$).

Příklad 24

Komplex 6f

Dva ekvivalenty (267 mg, 0,621 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (105 mg, 0,310 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Cl})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CCHCHCl}$) a

poskytly 245 mg (78,3% výtěžek) zlato-žlutého prášku.
 ^1H NMR spektrum v C_6D_6 potvrdilo komplex.

Příklad 25

Komplex 7a

Dva ekvivalenty (926 mg, 1,49 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (354 mg, 0,745 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 861 mg (94,4% výtěžek) zlato-žlutého prášku.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt) δ 8,43 (d, 1, $J = 2,6$ H_{aryl}), 7,81 (d, 1, $J = 2,9$, H_{aryl}), 7,48 (s, 2, Ar: H_m), 7,45 (s, 1, N=CH), 4,12 (d, 1, $J = 2,9$, $\text{HH}'\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,28 (s, 3, OMe), 2,84 (s, 1, $\text{HH}'\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,44 (t, 1, $J = 2,4$, $\text{HH}'\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,58, 1,41 a 1,28 (s, 9 každý, CMe_3 , $\text{C}'\text{Me}_3$, $\text{C}''\text{Me}_3$), 1,31 (d, 1, $J = 1,1$, $\text{HH}'\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$);
 ^{13}C NMR (C_6D_6 , 75 MHz, rt) δ 166,4 (N=CH), 165,5, 162,9, 151,0, 148,1, 144,9, 139,4, 138,8, 134,21, 120,5 a 113,4 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$; Ar: C_{ipso} , C_o , C'_o , C_p ; Ar': C_{ipso} , C_o , C_m , C'_m), 134,16, 126,1, 125,1 a 124,7 (Ar: C_m , C'_m a Ar': C_p , C'_o), 63,3 a 49,0 ($\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$), 52,4 (OMe), 37,2 (CMe_3), 34,8, 34,4 a 31,4 (CMe_3 , $\text{C}'\text{Me}_3$ a $\text{C}''\text{Me}_3$), ($\text{C}'\text{Me}_3$ a $\text{C}''\text{Me}_3$ překryv s CMe_3 nebo CMe_3 nebo $\text{C}'\text{Me}_3$ rezonancemi).

Příklad 26

Komplex 8a

Dva ekvivalenty (529 mg, 1,49 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (354 mg,

0,745 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 662 mg (94,1% výtěžek) zlato-žlutého prášku.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, rt) δ 8,80 (d, 1, H_{aryl}), 8,40 (d, 1, H_{aryl}), 8,08 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,14 (m, 3, Ar: H_m , H'_m , H_p), 3,82 (d, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,88 (s, 3, OMe), 3,00 (s, 1, $\text{HH}'\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,46 (s, 3, Ar: Me), 2,16 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,14 (s, 3, Ar: Me'), 1,91 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$).

Příklad 27

Komplex 9a

Dva ekvivalenty (1,46 g, 0,09 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (497 mg, 1,05 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 1,42 g (96,0% výtěžek) červeného prášku.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, rt) δ 8,79 (d, 1, H_{aryl}), 8,44 (d, 1, H_{aryl}), 8,06 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,51 a 7,49 (s, 1 každý, Ar: H_m , H'_m), 3,96 (d, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,85 (s, 3, OMe), 3,65 (br s, $\sim 1,25$, ekviv. THF), 3,00 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,37 (s, 3, Ar: Me), 2,23 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,13 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,85 (br s, $\sim 1,25$ ekviv. THF); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, rt) δ 168,3 ($\text{N}=\text{CH}$), 166,0, 163,6, 148,9, 142,7, 140,5, 134,3, 122,0, 117,3, 116,7 a 114,8 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$; Ar: C_{ipso} , C_o , C'_o , C_p ; Ar': C_{ipso} , C_o , C_m , C'_m), 136,1, 133,5, 133,5 a 126,3 (Ar: C_m , C'_m ; Ar': C_p , C'_o); 72,6 (br, THF), 61,2 a 51,4 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$), 53,6 (OMe), 34,9 (br, THF), 20,8 (Ar: Me).

Příklad 28

Komplex 10a

Dva ekvivalenty (490 mg, 1,3 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (300 mg, 0,63 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 259 mg (přibližně 41% výtěžek) žluto-zeleného prášku. Přibližně 12,5 % izolovaného vzorku bylo tvořeno druhými druhy, jejichž MNR spektrum odpovídalo $(\text{ligand})_2\text{Ni}(\text{II})$ komplexu.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt) δ 8,75 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,50-6,90 (m, 8, H_{aryl}), 6,03 (d, 1, $J = 9,2$, H_{aryl}), 4,16 (d, 1, $J = 3,0$, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,92 (septet, 1, $J = 6,9$ CHMe_2), 3,33 (s, 3, OMe), 3,27 (septet, 1, $J = 6,8$ $\text{C}'\text{HMe}_2$), 2,83 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,77 (dd, 1, $J = 3,4$, 1,6 $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,47 (dd, 1, $J = 1,5$, 0,9, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,36, 1,20, 1,02 a 0,92 (d, 3, každý, $J = 6,5$ - $6,8$, CHMeMe' , $\text{C}'\text{HMeMe}'$). [Navržený $(\text{ligand})_2\text{Ni}(\text{II})$ komplex: δ 8,19 (s, 2, $\text{N}=\text{CH}$), 7,50-6,90 (m, 16, H_{aryl}), 6,12 (d, 2, H_{aryl}), 4,54 (septet, 4, $J = 6,98$, CHMe_2), 1,53 (d, 12, $J = 6,8$ CHMeMe'), 1,18 (d, 12, CHMeMe').]

Příklad 29

Komplex 11a

Dva ekvivalenty (487 mg, 1,32 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (314 mg, 0,660 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 351 mg (přibližně 61,5% výtěžek) žluto-zeleného prášku. Přibližně 17 % izolovaného vzorku bylo tvořeno

druhými druhy, jejichž MNR spektrum odpovídalo (ligand)₂Ni(II) komplexu; zbytek tvořil allylový komplex.

¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz, rt) δ 8,64 (s, 1, N=CH), 7,41-6,93 (m, 8, H_{aryl}), 6,05 (d, 1, J = 9,2, H_{aryl}), 4,07 (d, 1, J = 3,3, HH'CC(CO₂Me)CHH'), 3,30 (s, 3, OMe), 2,65 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)CHH'), 2,28 (s, 3, Ar: Me), 2,16 (s, 4, Ar: Me' a HH'CC(CO₂Me)CHH'), 1,41 (br s, 1, HH'CC(CO₂Me)CHH').
[Navržený (ligand)₂Ni komplex: δ 8,01 (s, 2, N=CH), 2,66 (s, 12, Ar: Me).]

Příklad 30

Komplex 11b

Dva ekvivalenty (179 mg, 0,484 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (101 mg, 0,242 mmol) [(allyl)Ni(μ-Br)]₂ (allyl = H₂CCHCMe₂) a poskytly (176 mg, 70,4% výtěžek) oranžovo-žlutý prášek.

¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz, rt) δ 8,65 (s, 1, N=CH), 7,48-6,94 (m, 9, H_{aryl}), 5,14 (dd, 1, J = 13,0, 7,9, H₂CCHCMe₂), 2,34 (s, 3, Ar: Me), 2,08 (s, 3, Ar: Me'), 1,40 (d, 1, J = 7,7, HH'CCHCMe₂), 1,36 (d, 1, J = 13,1, HH'CCHCMe₂), 1,13 a 1,02 (s, 3 každý, H₂CCHCMeMe').

Příklad 31

Komplex 12a

Dva ekvivalenty (862 mg, 2,11 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (501 mg, 1,05 mmol) [(allyl)Ni(μ-Br)]₂ (allyl = H₂CC(CO₂Me)CH₂) a

poskytly 951 mg (přibližně 88,8% výtěžek) žluto-zeleného prášku. Přibližně 10 % izolovaného vzorku bylo tvořeno druhými druhy, jejichž MNR spektrum odpovídalo (ligand)₂Ni(II) komplexu; zbytek tvořil allylový komplex.

¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz, rt) δ 7,40 (s, 1, N=CH), 7,38-6,98 (m, 5, H_{aryl}), 4,13 (d, 1, J = 2,9, HH'CC(CO₂Me)CHH'), 3,61 (septet, 1, J = 6,9 CHMe₂), 3,27 (s, 3, OMe), 3,03 (septet, 1, J = 6,8 C'HMe₂), 2,78 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)CHH'), 2,16 (t, 1, J = 1,7, HH'CC(CO₂Me)CHH'), 1,38 (br s, 1, HH'CC(CO₂Me)CHH'), 1,34, 1,16, 0,94 a 0,83 (d, 3, každý, J = 6,6-7,0, CHMeMe', C'HMeMe'); ¹³C NMR (C₆D₆, 75 MHz, rt, diagnostické rezonance) δ 165,2 (N=CH), 61,9 a 48,7 (H₂CC(CO₂Me)CH₂), 52,3 (OMe), 28,7 a 28,4 (CHMe₂; C'HMe₂), 25,3, 25,3, 22,8 a 22,6 (CHMeMe', C'HMeMe'). [Navržený (ligand)₂Ni komplex: ¹H NMR (C₆D₆) δ 7,20-6,36 (m, 12, N=CH a H_{aryl}), 4,49 (septet, 4, J = 6,9, CHMe₂), 1,42 a 1,13 (d, 12 každý, J = 7,0, CHMeMe'); ¹³C NMR (C₆D₆) δ 29,6: (CHMe₂), 24,4 a 23,6 (CHMeMe').]

Příklad 32

Komplex 13a

Dva ekvivalenty (491 mg, 1,26 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (300 mg, 0,632 mmol) [(allyl)Ni(μ-Br)]₂ (allyl = H₂CC(CO₂Me)CH₂) a poskytly 469 mg (přibližně 82,4% výtěžek) zeleného prášku. Přibližně 13 % izolovaného vzorku bylo tvořeno druhými druhy, jejichž MNR spektrum odpovídalo (ligand)₂Ni(II) komplexu; zbytek představoval allylový komplex.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt) δ 7,37 (d, 1, $J = 2,6$, H_{aryl}), 6,98 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 6,98–6,86 (m, 3, H_{aryl}), 6,56 (d, 1, $J = 2,0$, H_{aryl}), 4,05 (d, 1, $J = 2,6$, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,23 (s, 3, OMe), 2,60 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$, překryvy z Ar: Me dimeru), 2,09 a 2,03 (s, 3 každý, Ar: Me, Me'), 2,06 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,31 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$).
[Navržený (ligand) $_2\text{Ni}(\text{II})$ komplex: δ 2,60 (s, Ar: Me).]

Příklad 33

Komplex 14a

Dva ekvivalenty (772 mg, 2,11 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (501 mg, 1,05 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 891 mg (87,4% výtěžek) žluto-oranžového prášku.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, rt) δ 8,25 (d, 1, Ar': H_o), 8,16 (dd, 1, Ar': H_p), 7,98 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,24 (m, 3, Ar: H_m , H'_m , H_p), 6,90 (d, 1, Ar: H_m), 3,92 (d, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,86 (s, 3, OMe), 2,99 (septet, 1, CHMe_2), 3,02 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,98 (septet, 1, $\text{C}'\text{HMe}_2$), 2,08 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,66 (t, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,39, 1,31, 1,17 a 1,01 (d, 3 každý, CHMeMe' a $\text{C}'\text{HMeMe}'$).

Příklad 34

Komplex 15a

Dva ekvivalenty (1,09 g, 3,13 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (743 mg, 1,56 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 858 mg (66,7% výtěžek) žluto-oranžového prášku.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt) δ 7,20–7,00 (m, 5, $\text{N}=\text{CH}$; Ar: H_m , H'_m , H_p ; H_{pyrrol}), 6,77 (m, 1, H_{pyrrol}), 6,42 (m, 1, H_{pyrrol}), 3,84 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,65 (septet, 1, $J = 6,8$, CHMe_2), 3,30 (s, 3, OMe), 3,19 (septet, 1, $J = 6,9$, $\text{C}'\text{HMe}_2$), 2,85 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,20 (d, 1, $J = 0,89$, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,89 (d, 1, $J = 0,89$, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,24, 1,18, 1,05 a 0,92 (d, 3 každý, $J = 6,8$ – $7,1$, CHMeMe' a $\text{C}'\text{HMeMe}'$); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 75 MHz, rt) δ 162,5 ($\text{N}=\text{CH}$), 166,2, 148,7, 141,5, 141,4, 141,3, 140,8, 126,5, 123,43, 123,39, 118,8, 114,0 a 109,6 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$; C_{aryl} ; C_{pyrrol}), 54,0 a 50,3 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$), 52,1 (OMe), 28,4 a 28,3 (CHMe_2 , $\text{C}'\text{HMe}_2$), 25,1, 24,9, 23,0 a 22,5 (CHMeMe' a $\text{C}'\text{HMeMe}'$).

Příklad 35

Komplex 16a

Dva ekvivalenty (323 mg, 2,15 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (511 mg, 1,07 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 322 mg (62,6% výtěžek) ne zcela bílého (mírně načervenalého) prášku.

Příklad 36

Komplex 17a

Dva ekvivalenty (987 mg, 3,32 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (789 mg, 1,66 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 1,14 g (79,4% výtěžek) jasně žluto-oranžového prášku.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt) δ 7,06 (br s, 3, H_{aryl}), 4,86 (d, 1, $J = 1,2$, $\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHCO}_2\text{Me}$), 4,04 (septet, 1, $J = 6,7$, CHMe_2), 3,90 (d, 1, $J = 3,0$, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,37 a 3,36 (s, 3 každý, $(\text{OMe})_{\text{allyl}}$ a $(\text{OMe})_{\text{ligand}}$), 3,24 (septet, 1, $J = 7,0$, $\text{C}'\text{HMe}_2$), 2,66 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,01 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 1,44 (s, 3, $\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHCO}_2\text{Me}$), 1,36, 1,29, 1,17 a 1,03 (d, 3 každý, $J = 6,2\text{--}6,9$, CHMeMe' , $\text{C}'\text{HMeMe}'$), 1,14 (br s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$); ^{13}C NMR (C_6D_6 , 75 MHz, rt) δ 170,5, 169,4, 166,7, 151,5, 147,3, 141,1, 140,1, 125,4, 123,7 a 109,2 (Ar: C_{ipso} , C_o , $\text{C}_{o'}$, C_m , $\text{C}_{m'}$, C_p ; $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$; $\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHCO}_2\text{Me}$), 80,2 ($\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHCO}_2\text{Me}$), 60,8 a 46,3 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$), 52,0 a 50,9 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$, $\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHCO}_2\text{Me}$), 28,4 a 28,1 (CHMe_2 , $\text{C}'\text{HMe}_2$), 24,5, 24,3, 24,3 a 23,6 (CHMeMe' , $\text{C}'\text{HMeMe}'$), 23,2 ($\text{ArNC}(\text{Me})\text{CHCO}_2\text{Me}$).

Příklad 37

Komplex 18a

Dva ekvivalenty (1,20 g, 2,14 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (508 mg, 1,07 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a

poskytly 730 mg (72,2% výtěžek) červeného prášku. ^1H NMR spektrum v C_6D_6 potvrdilo komplex.

Příklad 38

Komplex 19a

Dva ekvivalenty (435 mg, 1,03 mmol) draselné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (245 mg, 0,514 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 309 mg (60,4% výtěžek) zlato-žlutého prášku. Jsou sice přítomny některé příměsi, ale většinu produktu tvoří allylový komplex.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz, rt) δ 7,44 (s, 2, $\text{H}_{\text{pyrazol}}$), 7,4-7,0 (m, 10 H_{aryl}), 6,00 (s, 2, $\text{H}_{\text{pyrazol}}$), 3,91 (s, 3, OMe), 3,50 (s, 2, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,96 (septet, 2, $J = 6,8$, CHMe_2), 1,27 (d, 6, $J = 7,0$, CHMeMe'), 1,19 (d, 6, $J = 7,0$, CHMeMe'), 0,90 (s, 2, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$).

Příklad 39

Komplex 20a

Dva ekvivalenty (583 mg, 1,32 mmol) draselné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (315 mg, 0,662 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 407 mg (53,6% výtěžek) jasně žluto-zeleného prášku.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt) δ 7,11 (m, 6, H_{aryl}), 5,04 (s, 1, $\text{NC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{N}$), 4,04 (septet, 2, CHMe_2), 3,40 (septet, 2, $\text{C}'\text{HMe}_2$), 3,35 (s, 3, OMe), 2,29 (s, 2,

$HH'CC(CO_2Me)CHH'$), 1,95 (s, 2, $HH'CC(CO_2Me)CHH'$), 1,62 (s, 6, $NC(Me)C(H)C(Me)N$), 1,38, 1,32, 1,20 a 1,07 (d, 6 každý, $CHMeMe'$, $C'HMeMe'$).

Příklad 40

Komplex 20a

Dva ekvivalenty (296 mg, 0,672 mmol) sodné soli ligandu se nechaly zreagovat s jedním ekvivalentem (90,8 mg, 0,336 mmol) $[(allyl)Ni(\mu-Cl)]_2$ (allyl = H_2CCHCH_2) a poskytly 151 mg (43,4% výtěžek) jasně žluto-oranžového prášku.

^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz, rt) δ 7,14–7,02 (m, 6, H_{aryl}), 5,84 (m, 1, H_2CCHCH_2), 5,04 (s, 1, $NC(Me)C(H)C(Me)N$), 4,05 (septet, 2, $J = 6,9$, $CHMe_2$), 3,43 (septet, 2, $J = 6,9$, $C'HMe_2$), 1,79 (d, 2, $J = 12,8$, $HH'CC(CO_2Me)CHH'$), 1,64 (s, 6, $NC(Me)C(H)C(Me)N$), 1,53 (d, 2, $J = 6,8$, $HH'CCHCHH'$), 1,39, 1,29, 1,21 a 1,10 (d, 6 každý, $J = 6,8-7,1$, $CHMeMe'$, $C'HMeMe'$).

Příklady 41-130

Ethylenové a propylenové polymerační postupy a reakce

Výsledky ethylenových a propylenových polymerací katalyzovaných komplexy 1 až 20 za různých reakčních podmínek (viz obecné postupy a níže uvedená Tabulka 1) jsou shrnuty v Tabulkách 2 až 5. Polymery se charakterizovaly pomocí NMR, GPC a DSC analýzy. Popis způsobů použitých při analýze, množství a typu větvení v polyethylenových

vzorcích ^{13}C NMR spektroskopií je uveden v patentové přihlášce WO 96/23010. GPC se prováděla v trichlorobenzenu při 135°C a kalibrovala proti polystyrenovým standardům.

Obecné postupy pro screenování ethylenových polymerací nikloallylovými iniciátory při 6,9 MPa ethylenu

V suché skříní se skleněná vložka naplnila izolovaným allylovým iniciátorem. Vložka se v suchém mrazícím boxu ochladila na -35°C a do takto ochlazené vložky se přidalo 5 ml rozpouštědla (zpravidla C_6D_6 nebo CDCl_3) a vložka se opět ochladila. Do studeného roztoku se často přidal ko-katalyzátor, kterým byla Lewisova kyselina [zpravidla BPh_3 nebo $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] a vložka se potom opatřila uzávěrem a uzavřela. Mimo suchou skříň se studená zkumavka umístila pod ethylen (zpravidla 6,9 MPa) a při mechanickém, přibližně osmnáctihodinovém, protřepávání se nechala ohřát na pokojovou teplotu. Alikvótní podíl roztoku se použil pro získání ^1H NMR spektra. Zbývající část se za účelem vysrážení polymeru přidala do přibližně 20 ml MeOH. Polyethylen se izoloval a vysušil za vakua.

Obecný postup pro screenování ethylenové polymerace nikloallylovými iniciátory při 28 až 35 kPa ethylenu s polymethylaluminovaným (PMAO) ko-katalyzátorem

V suché skříní se niklový komplex umístil do Schlenkovy baňky a rozpustil přibližně ve 20 ml toluenu. Baňka se uzavřela, vyjmula ze suché skříně a připevnila k ethylenové lince, ve které se promývala nejprve dusíkem a následně ethylenem. Po propláchnutí ethylenem se do reakční

směsi rychle přidal PMAO a baňka se umístila pod 28 až 35 kPa ethylenu. Po celonočním míchání se reakční směs zchladila přibližně 15 ml roztoku koncentrované kyseliny chlorovodíkové v methanolu (10:90 objemová procenta roztoku). Polymer se shromáždil na fritě, promyl methanolem a následně acetonem a potom sušil přes noc ve vakuu.

Obecný postup pro screenování propylenové polymerace nikloallylovými inhibitory při 48 kPa propylenu s polymethylaluminoxanovým (PMAO) ko-katalyzátorem

V suché skříně se niklový komplex umístil do Schlenkovy baňky a rozpustil přibližně v 10 ml toluenu. Baňka se uzavřela, vyjmula ze suché skříně a připevnila k ethylenové lince, ve které se promývala nejprve dusíkem a následně propylenem. Po propláchnutí propylenem se do reakční směsi rychle přidal PMAO a baňka se umístila pod přibližně 48 kPa propylenu. Po celonočním míchání se reakční směs zchladila přibližně 10 ml roztoku koncentrované kyseliny chlorovodíkové v methanolu (10:90 objemová procenta roztoku). Polymer se shromáždil na fritě, promyl methanolem a následně acetonem a potom sušil přes noc ve vakuu.

Obecný postup pro screenování propylenové polymerace nikloallylovými inhibitory při 48 kPa propylenu s $B(C_6F_5)_3$ ko-katalyzátorem

V suché skříně se niklový komplex umístil do Schlenkovy baňky a rozpustil přibližně v 10 ml dichloromethanu. Dva ekvivalenty $B(C_6F_5)_3$ se rozpustily v minimálním

množství dichloromethanu a roztok se přemístil do Schlenkovy baňky. Baňka se uzavřela, vyjmula ze suché skříně a připevnila k ethylenové lince, ve které se promývala nejprve dusíkem a následně propylenem. Baňka se umístila pod přibližně 48 kPa propylenu. Po celonočním míchání se reakční směs zchladila přibližně 10 ml roztoku koncentrované kyseliny chlorovodíkové v methanolu (10:90 objemová procenta roztoku). Polymer se shromáždil na fritě, promyl methanolem a následně acetonem a potom sušil přes noc ve vakuu.

Obecný postup pro screenování propylenové polymerace nikloallylovými inhibitory při 600 kPa propylenu s $B(C_6F_5)_3$ ko-katalyzátorem

V suché skříně se niklový komplex umístil do nádoby a rozpustil přibližně ve 20 ml dichloromethanu. Dva ekvivalenty $B(C_6F_5)_3$ se rozpustily v 10 ml dichloromethanu a umístily do samostatné nádoby. Obě nádoby se uzavřely a vyjmuly ze suché skříně. Roztok niklového komplexu se za vakua přemístil do 100ml Parrova reaktoru a roztok $B(C_6F_5)_3$ se přemístil na vstup do stejného reaktoru. $B(C_6F_5)_3$ roztok se zaváděl do reaktoru přibližně při 600 kPa propylenu. Tlak v reaktoru se udržoval při 600 kPa a reakční směs se míchala 3 hodiny. Následně se směs zchladila přibližně 10 ml roztoku koncentrované kyseliny chlorovodíkové v methanolu (10:90 objemová procenta roztoku). Polymer se shromáždil na fritě, promyl methanolem a následně acetonem a potom sušil přes noc ve vakuu. Oligomery se charakterizovaly pomocí GC analýzy.

Tabulka 1

Reakční podmínky použité při polymeracích ethylenu a propylenu^a

A	5 ml C ₆ D ₆ , rt, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. BPh ₃
B	5 ml CDCl ₃ , 80°C, 18 hod, 6,9 MPa E, 1 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃
C	5 ml C ₆ D ₆ , 80°C, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. BPh ₃
D	5 ml C ₆ D ₆ , rt, 18 hod, 6,9 MPa E, 1 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃
E	5 ml C ₆ D ₆ , 80°C, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. B[3,5-C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂] ₃
F	5 ml CDCl ₃ , rt, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. B[3,5-C ₆ H ₃ -(CF ₃) ₂] ₃
G	5 ml CDCl ₃ , rt, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃
H	5 ml CDCl ₃ , 80°C, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃
I	20 ml toluenu, rt, přes noc, 28-35 kPa E, přebytek PMAO
J	10 ml toluenu, rt, přes noc, 48 kPa P, přebytek PMAO
K	10 ml CH ₂ Cl ₂ , rt, přes noc, 48 kPa P, 2 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃
L	30 ml CH ₂ Cl ₂ , rt, 3 hod, 600 kPa P, 2 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃

^a Zkratky: E: ethylen; P: propylen; PMAO: polymethylalumin-oxan.

Tabulka 2

Polymerace ethyleny sloučeninami 1-20 při 6,9 MPa ethyleny

Podmínky A (5 ml C ₆ D ₆ , rt, 18 hod, 2 ekviv. BPh ₃)				Podmínky B (5 ml CDCl ₃ , 80°C, 18 hod, 1 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃)			
Př.	Slouč. ^b	PE (g) ^c	TO ^d	Př.	Slouč. ^b	PE (g) ^c	TO ^d
41	1a	0,43 ^e	260	61	1a	0,40 ^f	240
42	2a	a	a	62	2a	1,2	730
43	3a	4,1	2 400	63	3a	a	a
44	4a	12,7	7 500	64	4a	a	a
45	5a	5,1	3 000	65	5a	a	a
46	6a	1,3 ^g	590	66	6a	1,09	650
47	7a	a	a	67	7a	0,14	81
48	8a	0,29	170	68	8a	2,65	1 600
49	9a	0,70	410	69	9a	2,5	1 500
50	10a	0,33	200	70	10a	a	a
51	11a	a	a	71	11a	0,24	140
52	12a	0,15	87	72	12a	0,16	95
53	13a	a	a	73	13a	0,66	390
54	14a	1,1	640	74	14a	1,2	730
55	15a	0,14	80	75	15a	0,21	120
56	16a	a	a	76	16a	2,3	1 400
57	17a	0,52	310	77	17a	1,33	780
58	18a	0,35	590	78	18a	a	a
59	19a	0,53	310	79	19a	a	a
60	20a	0,14	81	80	20a	a	a

^a Izolovalo se méně než 0,1 g polyethyleny; ^b0,06 mmolu;^cPE: polyethylen; ^dTO: počet přeměn na jeden kovový střed = (moly spotřebovaného ethyleny, stanoveno jako hmotnost izolovaného polymeru nebo oligomerů) vydělen (moly katalyzátoru); ^e použil se 1 ekviv. B(C₆F₅)₃ (podmínky D v Tabulce 1); ^f použilo se 5 ml C₆D₆ a 2 ekviv. BPh₃ (podmínky C v Tabulce 1); ^g použil se 1 ekviv. BPh₃.

Tabulka 3

Charakteristika polyethylenů produkovaných komplexy 1-20

Př.	Slouč. (Podm.)	Mw	Mn	PDI	Tm (°C)	NMR Analýzy (větvení na 1 000 CH ₂)
81	1a(C)	703 000	6 640	106		¹ H NMR: 16,5 celkem methylů
82	1a(D)	1 320 000	16 100	81,6		¹³ C NMR: 74,0 celkem methylů; délky větví: methyl (38,7), ethyl (11,0), propyl (5,3), butyl (5,9), amyl (3), >Hex ^b (4,5), >Am ^b (11,3), >Bu ^b (21,4)
83	1a(E)	259 000	6 550	39,5	68° 110	¹ H NMR: 54,9 celkem methylů
84	2a(B)	21 100	2 840	7,44	101	¹³ C NMR: 58,4 celkem methylů; délky větví: methyl (37,5), ethyl (4,3), propyl (2,3), butyl (2), amyl (2,4), >Hex ^b (9,9), >Am ^b (11,8), >Bu ^b (14,4)
85	3a(A)				120	¹³ C NMR: 27,9 celkem methylů; délky větví: methyl (21,7), ethyl (2,4), propyl (0,5), butyl (0,7), amyl (0,4), >Hex ^b (2,6), >Am ^b (2,5), >Bu ^b (3,3)
86	4a(A)					¹³ C NMR: 52,0 celkem methylů; délky větví: methyl (38,0), ethyl (2,3), propyl (2,5), butyl (2,9), amyl (2,5), >Hex ^b (3,0), >Am ^b (6,0), >Bu ^b (5,4)

Tabulka 3 (pokračování)

Charakteristika polyethylenů produkovaných komplexy 1-20

Př.	Slouč. (Podm.)	Mw	Mn	PDI	Tm (°C)	NMR Analýzy (větvení na 1 000 CH ₂)
87	5a(A)	88 600	11 100	7,95		¹³ C NMR: 94,7 celkem methylů; délky větví: methyl (66,7), ethyl (12,5), propyl (0,5), butyl (3,0), amyl (3,3), >Hex ^p (6,0), >Am ^p (10,0), >Bu ^p (9,8)
88	6a(A)	d	d	d		¹³ C NMR: 6,4 celkem methylů; délky větví: methyl (5,5)
89	6a(C-1)	19 600	7 580	2,58		¹ H NMR: 30,2 celkem methylů
90	6a(C-2)	12 700	3 680	3,45	108	¹³ C NMR: 38,8 celkem methylů; délky větví: methyl (23,1), ethyl (4,0), propyl (1,8), butyl (0), amyl (0,9), >Hex ^p (2,6), >Am ^p (5,7), >Bu ^p (9,6)
91	6a(E)	10 800	2 910	3,71	101	¹ H NMR: 42,8 celkem methylů
92	6a(F)	128 000	9 040	14,1	131	¹ H NMR: 3,1 celkem methylů
93	7a(B)	22 300	6 170	3,62	127	
94	8a(A)	d	d	d	130	
95	8a(B)	8 770	1 600	5,47	80	¹³ C NMR: 68,0 celkem methylů; délky větví: methyl (41,1), ethyl (8,8), propyl (0,5), butyl (2,6), amyl (5,6), >Hex ^p (9,9), >Am ^p (14,7), >Bu ^p (16,8)

Tabulka 3 (pokračování)

Charakteristika polyethylenů produkovaných komplexy 1-20

Př.	Slouč. (Podm.)	M _w	M _n	PDI	T _m (°C)	NMR Analýzy (větvení na 1 000 CH ₂)
96	9a(A)	d	d	d	130	¹³ C NMR: 18,7 celkem methylů; délky větví: methyl (16,0)
97	9a(B)	60 800	590	103	124	¹³ C NMR: 119,0 celkem methylů; délky větví: methyl (66,0), ethyl (22,5), propyl (5,0), butyl (8,7), amyl (7,5), >Hex ^b (15,5), >Am ^b (23,9), >Bu ^b (28,4)
98	10a(A)	25 600	6 180	4,14	128	¹ H NMR: 11,4 celkem methylů
99	11a(B)	77 500	3 090	25,1	119	
100	13a(B)	15 500	3 580	4,33	97	
101	14a(A)	d	d	d	129	
102	14a(B)	68 900	3 070	22,4	78	
103	15a(B)	23 800	7 560	3,15	129	¹ H NMR: 57,8 celkem methylů
104	16a(B)	69 400	885	78,4	117	¹³ C NMR: 48 celkem methylů; délky větví: methyl (24,8), ethyl (5,9), propyl (1), butyl (2,6), amyl (6), >Hex ^b (11,8), >Am ^b (14,2), >Bu ^b (16,3)
105	17a(A)	d	d	d	132	¹ H NMR: 19,5 celkem methylů

Tabulka 3 (pokračování)

Charakteristika polyethylenů produkovaných komplexy 1-20

Př.	Slouč. (Podm.)	Mw	Mn	PDI	Tm (°C)	NMR Analýzy (větvení na 1 000 CH ₂)
106	17a(B)	325 000	2 080	156	128	¹³ C NMR: 25,2 celkem methylů; délky větví: methyl (17,9), ethyl (4,3), propyl (1,3), butyl (1,9), amyl (2,5), >Hex ^b (3,7), >Am ^b (4,4), >Bu ^b (0,8)
107	18a(A)	24 800	8 730	2,84		¹ H NMR: 22,8 celkem methylů
108	19a(A)	90 600	1 630	55,7	123	¹³ C NMR: 47,4 celkem methylů; délky větví: methyl (23,7), ethyl (5,6), propyl (1,4), butyl (2,1), amyl (6,6), >Hex ^b (12,7), >Am ^b (14,8), >Bu ^b (16,7)

^a Reakční podmínky jsou uvedeny v Tabulce 1; ^b zahrnuje konce řetězců; ° při pozorování dvou teplot tání mohou být vzaty v úvahu heterogenní podmínky ve skleněné vložce během míchání;

^d GPC nebylo možné provést v důsledku nerozpustnosti vzorku.

Tabulka 4

Výtěžek polyethylenu: demonstrace účinků reakčních podmínek
a reprodukovatelnosti výtěžků za použití rychlých
screenovacích technik a sloučeniny 6

Př.	Reakční podmínky ^b	Výtěžek polyethylenu (g)				
		Běh 1	Běh 2	Běh 3	Běh 4	Běh 5
109-113	<u>A</u> : 5 ml C ₆ D ₆ , rt, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. BPh ₃	a	0,10	0,10	a	1,3 ^c
114-115	<u>B</u> : 5 ml CDCl ₃ , 80°C, 18 hod, 6,9 MPa E, 1 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃	0,10	0,28			
116-118	<u>C</u> : 5 ml C ₆ D ₆ , 80°C, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. BPh ₃	9,50	9,55	0,49 ^d		
119-121	<u>G</u> : 5 ml CDCl ₃ , rt, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃	a	0,65	7,78		
122-123	<u>H</u> : 5 ml CDCl ₃ , 80°C, 18 hod, 6,9 MPa E, 2 ekviv. B(C ₆ F ₅) ₃	1,09	1,09			

^a Izolovalo se méně než 0,1 g polyethylenu; ^b E: ethylen; jako iniciátor se, není-li stanoveno jinak, použil H²(CO₂Me)CH₂; ^c použil se 1 ekviv. BPh₃; ^d použil se H₂CCHCHCl allylový iniciátor.

Tabulka 5

Polymerace ethyleny a propyleny při nízkých tlacích

Př.	Slouč. (mmol)	Podmínky ^a	Plyn (kPa) ^b	Polymer (g)	TO ^c	T.t.(°C)
124	1a (0,11)	I	E (27-35)	2,91	970	d
125	6a (0,12)	I	E (27-35)	0,42	128	125
126	15a (0,15)	I	E (27-35)	0,11	27	121 ^e
127	20a (0,11)	I	E (27-35)	0,27	88	f
128	1a (0,06)	J	P (48)	1,84	730	g
129	1a (0,06)	K	P (48)	0,21	81	h
130	6a (0,06)	L	P (600)	11,2 ⁱ	4 400 ⁱ	j

^a Reakční podmínky jsou definovány v Tabulce 1; ^b E: ethylen; P: propylen; ^c TO: počet přeměn na katalytické centrum = (počet molů spotřebovaného monomeru, stanovený jako hmotnost izolovaného polymeru nebo oligomerů) vydělen (počtem molů katalyzátoru); ^d vyčištěný, kaučukový amorfni PE; ^e bílý, kaučukový PE; ^f bílý, krystalický PE; ^g vyčištěný, kaučukový PP; ^h vyčištěný, lepivý PP; ⁱ izolovalo se 14 ml kapalných oligomerů; byla zjištěna hustota 0,8 g/ml; ^j GC analýza naznačila převahu pentamerů, hexamerů a heptamerů.

Příklady 131-136

Homopolymerace a kopolymerace styrenu a norbornenu

V následujících příkladech, které popisují polymerace styrenu a norbornenu, se veškeré manipulace prováděly v suché skříni promývané dusíkem. Použila se bezvodá rozpouštědla. Styren (99+%, Aldrich, inhibovaný 4-terc.-

butylkatecholem) se před použitím odplynil, přefiltroval přes bazickou aluminu a inhiboval fenothiazinem (98+%, Aldrich, 50 ppm). Norbornen se purifikoval vakuovou sublimací. Takticita polystyrenu se měřila způsobem popsaným v následujícím odkazu: T. Kawamura a kol., *Macromol. Rapid Commun.* 1994, 15, 479-486.

Obecný postup pro polymerace styrenu

K niklovému komplexu (0,03 mmol), který se suspendoval v suchém toluenu (6 ml), se přidal styren (1,3 ml, 1,18 g, 11,3 mmol). Do získané suspenze se za bouřlivého míchání přidaly dva ekvivalenty $B(C_6F_5)_3$. Výsledná směs se protřepávala 16 hodin ve tmě a při pokojové teplotě. Po uplynutí této doby se vzorek vyjmul ze suché skříně a po přidání methanolu došlo k vysrážení polymeru. Pevný polymer se izoloval, opět rozpustil v trichloromethanu a vysrážel methanolem, čímž se odstranily katalytické příměsi. Produkt se potom shromáždil na fritě, propláchnul methanolem a na závěr roztokem methanolu, acetonu a Irganoxu 1010.

Obecný postup pro polymerace norbornenu

K niklovému komplexu (0,03 mmol), který se suspendoval v suchém toluenu (6 ml), se přidal norbornen (1,6 g, 17,0 mmol). Do získané suspenze se za bouřlivého míchání přidaly dva ekvivalenty $B(C_6F_5)_3$. Výsledná směs se protřepávala při pokojové teplotě. Po 16 hodinách se vzorek vyjmul ze suché skříně a po přidání methanolu došlo k vysrážení polymeru. Pevný polymer se izoloval, opět rozpustil nebo zboptnal rozpouštědlem s cílem odstranit

katalytické příměsi a následně se vysrážel methanolem. Produkt se potom shromáždil na fritě, propláchnul methanolem a na závěr roztokem acetonu a 2% Irganoxu 1010.

Obecný postup pro kopolymerace styrenu a norbornenu

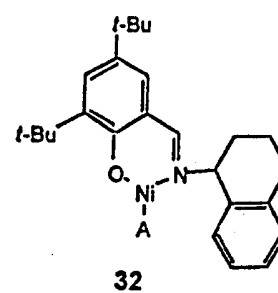
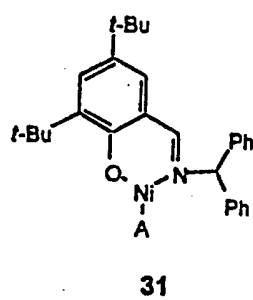
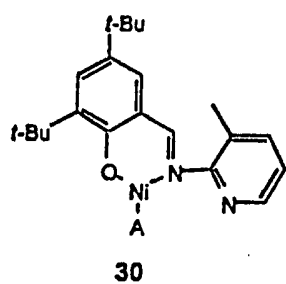
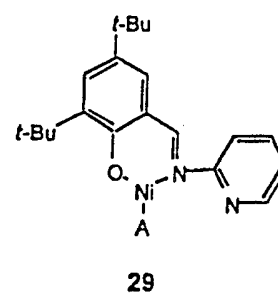
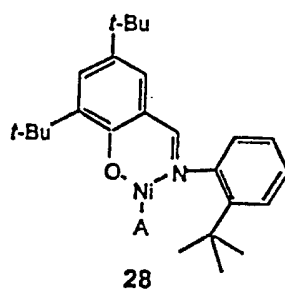
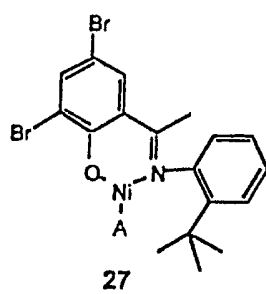
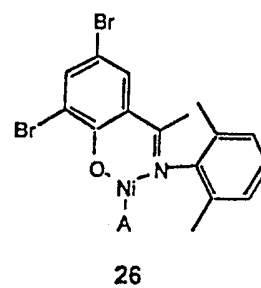
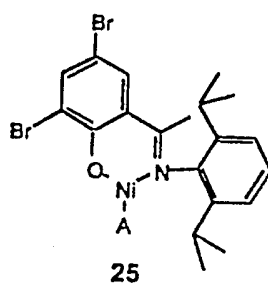
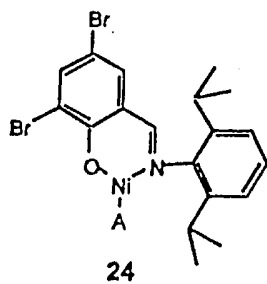
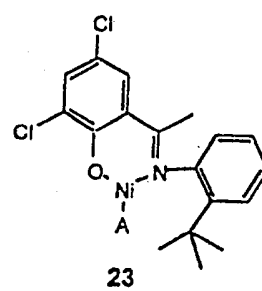
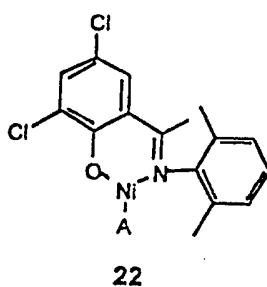
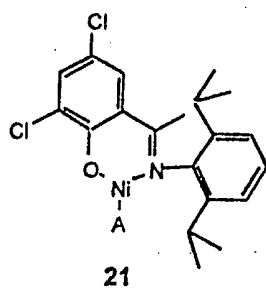
K niklovému komplexu (0,03 mmol), který se suspendoval v suchém toluenu (5 ml), se přidala směs norbornenu (1,17 g, 12,4 mmol) a styrenu (1,4 ml, 1,27 g, 12,2 mmol) v toluenu (3 ml). Do získané suspenze se za bouřlivého míchání přidaly dva ekvivalenty $B(C_6F_5)_3$. Výsledná směs se protřepávala 5 hodin ve tmě a při pokojové teplotě. Po uplynutí této doby se vzorek vyjmul ze suché skříně a po přidání methanolu došlo k vysrážení polymeru. Izolovaný polymer se opět rozpustil (v trichloromethanu) a vysrážel (methanolem), čímž se odstranily katalytické příměsi. Produkt se míchal přes noc v acetonu s cílem odstranit polystyren a následně se přefiltroval, propláchnul methanolem a na závěr roztokem acetonu a 2% Irganoxu 1010.

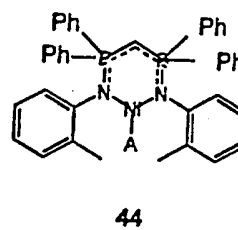
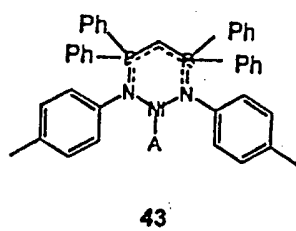
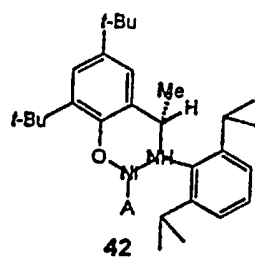
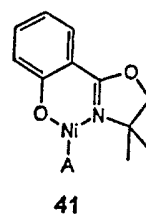
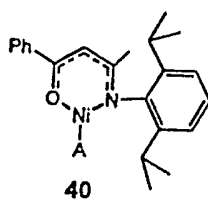
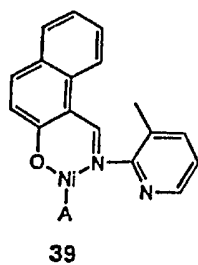
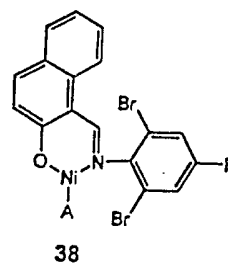
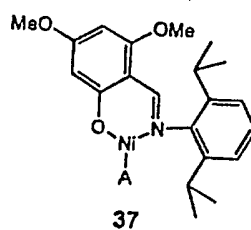
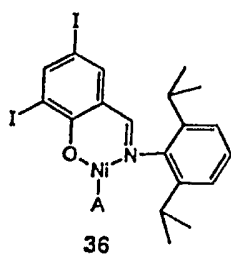
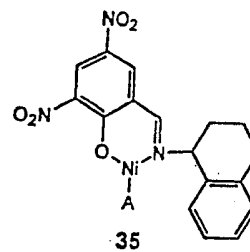
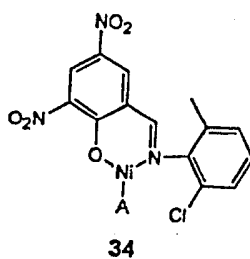
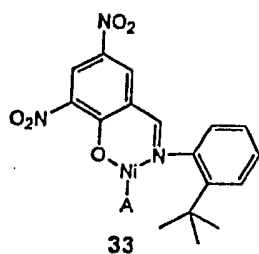
Tabulka 6

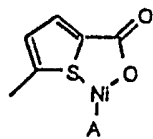
Homopolymerace a kopolymerace styrenu (S) a norbornenu (N)

Př.	Slouč.	Monomery	Výtěžek (%)	TO ^a		Mn ^b	PDI	% S
				S	N			
131	3a	S	79	300	–	2 140	1,9	100 ^c
132	6a	S	54	200	–	3 390	1,8	100 ^c
133	3a	N	>95	–	570	d	d	$\sim$ N
134	6a	N	>95	–	570	d	d	$\sim$ N
135	3a	S, N	21	13	170	9 580	2,5	8
136	6a	S, N	7	4	56	15 500	2,0	7

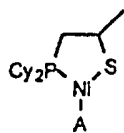
^a Počet přeměn: TO = (počet molů spotřebovaného monomeru, stanovený hmotností izolovaného polymeru) vydělen (počtem molů katalyzátoru); ^b M_n (GPC, TBC 120°C, polystyrenové standardy); ^c ¹³C NMR spektroskopie (CDCl₃) naznačuje obohacení meso diadovými jednotkami oproti ataktickému polystyrenu; ^d během 30 minut reakční směs zcela ztuhla a pokusy polymer opět rozpustit byly neúspěšné; nerozpustnost polymerního produktu naznačila, že se vytvořil adiční polymer norbornenu.



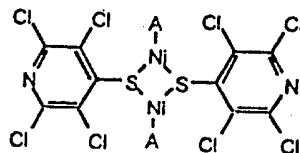




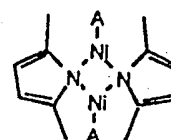
45



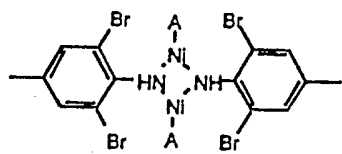
46



47

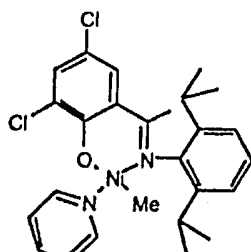
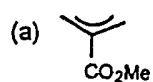


48

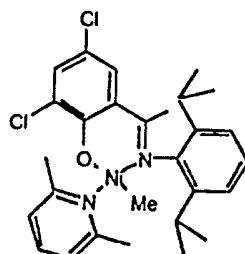


49

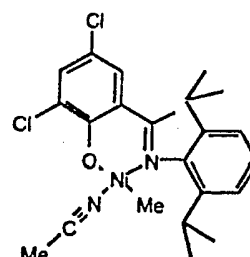
A (Allyl)



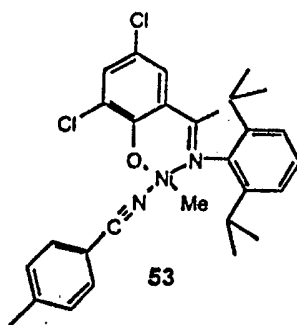
50



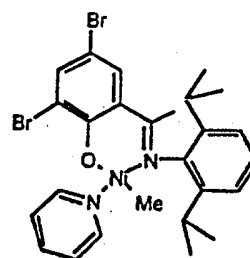
51



52



53



54

Sloučeniny 21 až 54

Syntézy a charakterizace sloučenin 21 až 60 a jejich ligandových prekurzorů uvádějí Příklady 467 až 498. Tyto sloučeniny jsou použity v následujících příkladech.

Příklady 137-187

Homopolymerace styrenu a kopolymerace styrenu a norbornenu

V následujících příkladech, které popisují polymerace styrenu a norbornenu, se veškeré manipulace prováděly v suché skříni promývané dusíkem. Použila se bezvodá rozpouštědla. Styren (99+%, Aldrich, inhibovaný 4-terc.-butylkatecholem) se před použitím odplynil, přefiltroval přes bazickou aluminu a inhiboval fenothiazinem (98+%, Aldrich, 50 ppm). Norbornen se purifikoval vakuovou sublimací. Takticita polystyrenů se měřila způsobem popsáným v následujícím odkazu: T. Kawamura a kol., *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, 15, 479-486.

Obecný postup pro polymerace styrenu (Tabulka 7)

K niklovému komplexu (0,03 mmol), který se suspendoval v suchém toluenu (6 ml), se přidal styren (1,6 ml, 14 mmol). Do získané suspenze se za bouřlivého míchání přidaly dva ekvivalenty $B(C_6F_5)_3$. Výsledná směs se protřepávala 5 hodin ve tmě a při pokojové teplotě. Po uplynutí této doby se vzorek vyjmul ze suché skříně a po přidání methanolu došlo k vysrážení polymeru. Pevný polymer se izoloval, opět rozpustil v trichloromethanu a vysrážel

methanolem, čímž se odstranily katalytické příměsi. Produkt se potom shromáždil na fritě, propláchnul methanolem a na závěr roztokem methanolu, acetonu a Irganoxu 1010. Polymer se následně vysušil za vakua.

Obecný postup pro kopolymerace styrenu a norbornenu (Tabulka 8)

K niklovému komplexu (0,03 mmol), který se suspendoval v suchém toluenu (5 ml), se přidala směs norbornenu (1,41 g, 15 mmol) a styrenu (1,7 ml, 15 mmol) v toluenu (3 ml). Do získané suspenze se za bouřlivého míchání přidaly dva ekvivalenty $B(C_6F_5)_3$. Výsledná směs se protřepávala přes noc ve tmě a při pokojové teplotě. Po uplynutí této doby se vzorek vyjmul ze suché skříně a po přidání methanolu došlo k vysrážení polymeru. Produkt se míchal přes noc v acetonu za účelem odstranění polystyrenu a následně přefiltroval, propláchnul methanolem a na závěr roztokem acetonu a 2% Irganoxu 1010. Polymer se následně vysušil za vakua.

Tabulka 7

Homopolymerace styrenu

Př.	Slouč.	Výtěžek (%)	TO ^a	M _n ^b	PDI	Takticita
137	1a	e	e			
138	2a	e	e			
139	4a	41	192	16 000	2,0	Obohacená v meso diádách ^c
140	5a	61	282	14 900	2,1	Obohacená v meso diádách ^c
141	8a	15	70	2 390	3,8	Obohacená v meso diádách ^c
142	9a	0,7	3,2			
143	14a	36	170	2 010	5,4	Obohacená v meso diádách ^c
144	15a	31	144	1 350	2,4	Obohacená v meso diádách ^c
145	16a	e	e			
146	17a	9	42	5 800	2,2	Obohacená v meso diádách ^c
147	21a	72	336	770	2,7	Obohacená v meso diádách ^c
148	22a	66	304	760	2,7	Obohacená v meso diádách ^c
149	24a	73	340	1 010	2,9	Obohacená v meso diádách ^c
150	28a	48	221	730	2,9	Obohacená v meso diádách ^c
151	31a	57	265	2 230	1,8	Obohacená v meso diádách ^c
152	32a	78	362	14 900	2,1	Obohacená v meso diádách ^c
153	33a	26	122	830	2,3	Obohacená v meso diádách ^c
154	35a	6	29	18 800	5,1	Vysoce isotaktická

pokračování

Př.	Slouč.	Výtěžek (%)	TO ^a	M _n ^b	PDI	Takticita
155	35a^d	29	134	4 150	6,8	Vysoce isotaktická
156	39a	4,1	19			Obohacená v r diádách ^c
157	40a	58	269	785	3,5	Obohacená v meso diádách ^c
158	42a	57	265	800	2,8	Obohacená v meso diádách ^c
159	46a	6	29	1 980	1,4	Vysoce isotaktická
160	47b	15	70	1 200	6,3	Obohacená v meso diádách ^c
161	48a	48	221	1 660	8,3	Obohacená v meso diádách ^c
162	49a	9	42	12 200	2,6	Obohacená v meso diádách ^c

^a Počet přeměn: TO = (počet molů spotřebovaného styrenu, stanovený na základě hmotnosti izolovaného polymeru) vydělen (počtem molů katalyzátoru); ^b M_n (GPC, TCB, 120°C, polystyrenové standardy); ^c na základě ¹³C NMR spektroskopie (CDCl₃) a vzhledem k ataktickému polystyrenu; ^d 60°C; ^e nebyl izolován žádný polymer.

Tabulka 8
Kopolymerace styrenu (S) a norbornenu (N)

Př.	Slouč.	Výtěžek (%)	TO ^a		M _n ^b	PDI	% S
			S	N			
163	1a	4,7	c	47	5 330	5	<5
164	2a	40	c	400	11 000	3,9	<5
165	4a	43	44	390	7 630	3,3	11
166	5a	27	15	251	5 430	2,3	6,7
167	8a	14	c	141	14 300	2,7	<5
168	9a	8,5	c	84	8 100	2,3	<5
169	14a	32	17	303	7 290	3,4	5,8
170	15a	36	29	329	7 140	3,0	9
171	16a	8,8	c	92	6 920	2,6	<5
172	17a	7,8	c	78	7 060	2,3	<5
173	21a	44	41	400	2 730	3,8	10,2
174	22a	47	45	425	3 340	3,3	10,5
175	24a	15	5	142	5 800	3,0	3,7
176	28a	45	47	415	2 680	3,9	11,2
177	31a	30	c	300	4 700	2,4	<5
178	32a	26	19	236	5 670	2,2	7,5
179	33a	31	13	300	5 940	2,6	4,5
180	35a	7,4	c	74	20 500	2,4	<5
181	39a	3,0	c	262	5 054	2,9	<5
182	40a	18	5	172	5 960	2,9	3,0
183	42a	43	31	398	2 470	4,4	8,7
184	46a	38	c	379	14 800	2,8	<5
185	47b	17	c	170	4 570	6,2	<5
186	48a	8	c	78	17 600	2,5	<5
187	49a	15	c	145	7 500	2,3	<5

^a Počet přeměn: TO = (počet molů spotřebovaného monomeru, stanovený na základě hmotnosti izolovaného polymeru)

vydělen (počtem molů katalyzátoru); ^1M_n (GPC, TCB 120°C, polystyrenové standardy); ^{c} nízké zabudování styrenu (<5 %) předem vyloučilo výpočet styrenového počtu přeměn.

Příklady 188-194

Homopolymerace norbornenu a kopolymerace norbornenu a funkcionalizovaného norbornenu

Příklad 188

Homopolymerace norbornenu katalyzovaná sloučeninou 52/B(C₆F₅)₃

Ve 20ml scintilační ampuli se pod dusíkem, v 5 ml toluenu, rozpustila sloučenina 52 (0,010 g, 0,021 mmol) a norbornen (1,00 g, 10,62 mmol) a poskytly oranžový roztok. Do tohoto roztoku se přidal B(C₆F₅)₃ (0,011 g, 0,022 mmol). Po 30 minutách při pokojové teplotě se do reakční směsi (0,110 g, 0,214 mmol) přidal další B(C₆F₅)₃. Velmi rychle se vytvořila extrémně viskózní žlutá suspenze a po několika minutách již nebylo možné reakční směs dále míchat. 23 Hodin po prvním přidání B(C₆F₅)₃ se reakční směs ochladila přidáním methanolu na vzduchu. Další zpracování poskytlo 0,93 g polymeru.

^1H NMR (1,1,2,2-tetrachloroethan- d_2 , 120°C) naznačila, že polymerem byl adiční polymer norbornenu, vytvořený bez otevření dvojné vazby, která byla součástí kruhu.

Příklad 189

Kopolymerace norbornenu s dimethylesterem kyseliny endo-5-norbornen-2,3-dikarboxylové katalyzovaná sloučeninou **21a**/ $B(C_6F_5)_3$ (kopolymer: přibližně 30 mol. % diethylesteru)

Ve 20ml scintilační ampuli se pod dusíkem, v 10 ml toluenu rozpustila sloučenina **21a** (0,015 g, 0,029 mmol), norbornen (0,500 g, 5,31 mmol) a dimethylester kyseliny 5-norbornen-2,3-dikarboxylové (1,00 g, 4,76 mmol). Do tohoto roztoku se přidal pevný $B(C_6F_5)_3$ (0,029 g, 0,058 mmol). Výsledný roztok se míchal nejprve při pokojové teplotě pomocí magnetického míchadla; nicméně po několika minutách reakční směs tvořil viskózní, rozpouštědlem naboptnalý polymer, který nebylo možné míchat. 27 Hodin po přidání $B(C_6F_5)_3$ se reakční směs ochladila přidáním rozpouštědlem zboptanalé směsi k methanolu, přičemž toto přidání probíhalo na vzduchu. Vysrážený polymer se odfiltroval, promyl methanolem a po vysušení poskytl 0,810 g adičního kopolymeru. ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 25°C) naznačila následující složení: norbornen (74 mol. %), dimethylester (26 mol. %). Kvantitativní ^{13}C NMR (trichlorobenzen- d_3 , 100°C) naznačila následující složení: norbornen (70,8 mol. %), dimethylester (29,2 mol. %).

Příklad 190

Kopolymerace norbornenu s dimethylesterem kyseliny endo-5-norbornen-2,3-dikarboxylové katalyzovaná sloučeninou **21a**/ $B(C_6F_5)_3$ (kopolymer: přibližně 22 mol. % diethylesteru)

Reakce identická s výše popsanou reakcí v Příkladu 189, ale probíhající v dichloromethanu namísto v toluenu, poskytla následující výsledky: výtěžek = 0,63 g. ^1H NMR ($CDCl_3$, $25^\circ C$) naznačila následující složení: norbornen (81 mol. %), dimethylester (19 mol. %). Kvantitativní ^{13}C NMR (trichlorobenzen- d_3 , $100^\circ C$) naznačila následující složení: norbornen (78,11 mol. %), dimethylester (21,89 mol. %).

Příklad 191

Kopolymerace norbornenu s dimethylesterem kyseliny endo-5-norbornen-2,3-dikarboxylové katalyzovaná sloučeninou **21a**/ $B(C_6F_5)_3$ (kopolymer: přibližně 11 mol. % diethylesteru)

Ve 20ml scintilační ampuli se pod dusíkem, v 10 ml toluenu rozpustila sloučenina **21a** (0,015 g, 0,029 mmol), norbornen (3,00 g, 31,86 mmol), dimethylester kyseliny 5-norbornen-2,3-dikarboxylové (1,00 g, 4,76 mmol) a $B(C_6F_5)_3$ (0,029 g, 0,058 mmol). Výsledný roztok se míchal nejprve při pokojové teplotě pomocí magnetického míchadla; nicméně po 15 minutách byla zjištěna extrémně rychlá exoterní reakce. Reakční směs ztuhla a od tohoto okamžiku se nedala míchat. 3 Hodiny po přidání $B(C_6F_5)_3$ se reakční směs ochladila přidáním rozpouštědlem zboptanalé směsi k methanolu, přičemž toto přidání probíhalo na vzduchu. Další

zpracování poskytlo 3,75 g adičního kopolymeru. ^1H NMR (CDCl_3 , 25°C) naznačila následující složení: norbornen (90 mol. %), dimethylester (10 mol. %). Kvantitativní ^{13}C NMR (trichlorobenzen- d_3 , 100°C) naznačila následující složení: norbornen (89,05 mol. %), dimethylester (10,95 mol. %).

Příklad 192

Kopolymerace norbornenu s dimethylesterem kyseliny endo-5-norbornen-2,3-dikarboxylové katalyzovaná sloučeninou **21a**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (kopolymer: přibližně 6 mol. % diethylesteru)

Reakce identická s výše popsanou reakcí v Příkladu 191, ale probíhající v dichloromethanu namísto v toluenu, poskytla následující výsledky: výtěžek = 3,12 g. ^1H NMR (CDCl_3 , 25°C) naznačila následující složení: norbornen (96 mol. %), dimethylester (4 mol. %). Kvantitativní ^{13}C NMR (trichlorobenzen- d_3 , 100°C): norbornen (94,19 mol. %), dimethylester (5,81 mol. %).

Příklad 193

Kopolymerace norbornenu s *t*-butylesterem kyseliny 5-norbornen-2-karboxylové katalyzovaná sloučeninou **50**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (kopolymer: přibližně 30 mol. % *t*-butylesteru)

Ve 20ml scintilační ampuli se v 5 ml toluenu pod dusíkem rozpustila sloučenina **50** (0,010 g, 0,020 mmol), norbornen (0,500 g, 5,31 mmol) a *t*-butylester kyseliny 5-norbornen-2-karboxylové (1,00 g, 5,15 mmol). Do tohoto

roztoku s přidal $B(C_6F_5)_3$ (0,102 g, 0,200 mmol). Výsledný žlutý roztok se míchal 16 hodin při pokojové teplotě. Reakční směs se ochladila a kopolymer se vysrážel přidáním methanolu na vzduchu. Další zpracování poskytlo 0,664 g adičního kopolymeru. Kvantitativní ^{13}C NMR (trichlorobenzen- d_3 , 100°C) naznačila následující složení: norbornen (70,4 mol. %) a *t*-butylester (29,6 mol. %).

Příklad 194

Kopolymerace norbornenu s dimethylesterem kyseliny endo-5-norbornen-2,3-dikarboxylové katalyzovaná sloučeninou **52**/ $B(C_6F_5)_3$ (kopolymer: přibližně 32 mol. % diethylesteru)

Ve 20ml scintilační ampuli se pod dusíkem, v 5 ml toluenu, rozpustila sloučenina **52** (0,010 g, 0,021 mmol), norbornen (0,500 g, 5,31 mmol) a dimethylester kyseliny 5-norbornen-2,3-dikarboxylové (1,00 g, 4,76 mmol). Do tohoto roztoku se přidala suspenze $B(C_6F_5)_3$ (0,029 g, 0,058 mmol) v 5 ml toluenu. Výsledný oranžový roztok se míchal nejprve při pokojové teplotě pomocí magnetického míchadla; nicméně po několika minutách byla reakční směs tvořena viskózním, rozpouštědlem zboptnalým polymerem, který nebylo možné dále míchat. 22 Hodin po přidání $B(C_6F_5)_3$ se reakční směs ochladila přidáním rozpouštědlem zboptnané reakční směsi k methanolu, přičemž toto přidání probíhalo na vzduchu. Vysrážený polymer se odfiltroval, promyl methanolem a po vysušení poskytl 0,903 g adičního kopolymeru. ^1H NMR ($CDCl_3$, 25°C) naznačila následující složení: norbornen (68 mol. %), dimethylester (32 mol. %).

Příklady 195-336

Polymerace ethylenů

Obečný postup pro polymerace ethylenů z Tabulky 9

Tlaková trubice plněná mimo suchou skříň za promývání dusíkem

(V ethylenových polymeračních reakcích shrnutých v Tabulkách 2, 3 a 4 se skleněné vložky rovněž plnily v tlakové reakční trubici mimo suchou skříň, za promývání dusíkem.) Postup: V suché skříni se skleněná vložka naplnila izolovaným allylovým iniciátorem (0,06 mmol). Vložka se v suchém mrazícím boxu ochladila na -35°C , do ochlazené vložky se přidalo 5 ml C_6D_6 a vložka se opět ochladila. Do ochlazeného roztoku se přidala jako katalyzátor Lewisova kyselina [zpravidla BPh_3 nebo $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$] a vložka se opatřila uzávěrem a uzavřela. Mimo suchou skříň se za promývání dusíkem ochlazená vložka umístila do tlakové trubice. Tlaková trubice se uzavřela, umístila pod ethylen (6,9 MPa) a nechala ohřát, zatímco se přibližně 18 hodin mechanicky protřepávala. Alikvotní podíl roztoku se použil pro stanovení ^1H NMR spektra. Zbývající část se přidala do přibližně 20 ml methanolu, za účelem vysrážení polymeru. Polyethylen se izoloval a vysušil za vakua.

Obecný postup pro polymerace ethyleny z Tabulek 10-14

Tlaková trubice naplněná a uzavřená v suché skříně pod dusíkovou atmosférou

Postup: Skleněná vložka se v suché skříně naplnila sloučeninou niklu. Často se do skleněné vložky přidala rovněž Lewisova kyselina (zpravidla BPh_3 nebo $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). Potom se do skleněné vložky přidalo 5 ml rozpouštědla (zpravidla 1,2,4-trichlorobenzen, ačkoliv lze rovněž použít *p*-xylen, cyklohexan atd.) a vložka se uzavřela. Potom se skleněná vložka přemístila v tlakové trubici do suché skříně. Tlaková trubice obsahující skleněnou vložku se v suché skříně uzavřela, vyjmula ze suché skříně, připojila k tlakovému reaktoru, vystavila požadovanému tlaku ethyleny a mechanicky protřepávala. Po uplynutí stanovené reakční doby se tlak ethyleny uvolnil a skleněná vložka s vyjmula z tlakové trubice. Polymer se vysrážel přidáním methanolu (přibližně 20 ml) a koncentrované kyseliny chlorovodíkové (přibližně 1 až 3 ml). Polymer se filtroval přes fritu a propláchl kyselinou chlorovodíkovou, methanolem a acetonem. Polymer se následně převedl do předvážené ampule a přes noc sušil za vakua. Tímto způsobem se získaly následující polymery ve výtěžcích uvedených v tabulkách a s vlastnostmi, které tyto tabulky rovněž uvádí.

Tabulka 9

Polymerace ethyleny (6,9 MPa, C₆D₆ (5 ml), 0,06 mmol
sloučeniny, 18 hodin)

Př.	Slouč.	Tepl. (°C)	Lewisova kyselina	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
195	21a	25	BPh ₃	3,34	2 000	MI: 79,5; M _n (¹ H): 3 670	36,9
196	21a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	e	e		
197	22a	25	BPh ₃	4,41	2 600	MI>200; M _n (¹ H): 1 890	85,5
198	22a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,04	20		
199	24a	25	BPh ₃	15,3	9 100	MI<0,01; M _n (¹ H): žádné olefiny	4,5
200	24a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,15	91		
201	28a	25	BPh ₃	0,30	180	M _n (¹ H): 18 900	67,1
202	28a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,04	24		
203	31a	25	BPh ₃	f	f		
204	31a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	f	f		
205	32a	25	BPh ₃	0,01 ^e	7 ^e		
206	32a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	e	e		
207	33a	25	BPh ₃	0,21	120		
208	33a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	1,60	950	MI: 79,5; M _n (¹ H): 1 390	51,2
209	35a	25	BPh ₃	0,19 ^e	110 ^e		
210	35a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,11 ^e	68 ^e		
211	37a	25	BPh ₃	0,02 ^e	10 ^e		
212	38a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,07 ^e	42 ^e		
213	39a	25	BPh ₃	f	f		
214	39a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	2,11	1 300	MI: 105; M _n (¹ H): 5 200	21,5
215	40a	25	BPh ₃	0,08 ^e	50 ^e		

pokračování

Př.	Slouč.	Tepł. (°C)	Lewisova kyselina	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
216	40a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	e	e		
217	42a	25	BPh ₃	e	e		
218	42a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	e	e		
219	46a	25	BPh ₃	f	f		
220	46a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,11	65		
221	47b	25	BPh ₃	0,12 ^e	71 ^e		
222	47b	80	B(C ₆ F ₅) ₃	e	e		
223	47b	25	BPh ₃	0,15	91		
224	47b	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,09	52		
225	48a	25	BPh ₃	0,07	43		
226	48a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,22 ^e	132 ^e		
227	49a	25	BPh ₃	0,10	59		
228	49a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,06 ^e	34 ^e		

^a Dva ekvivalenty; ^b počet přeměn na kovový střed = (počet molů spotřebovaného ethyleny, určen na základě hmotnosti izolovaného polymeru nebo oligomeru) vydělen (počtem molů katalyzátoru); ^c M.W.: molekulová hmotnost polymeru nebo oligomerů určená pomocí tavného indexu (MI: g/10 min při 190°C), GPC (molekulární hmotnosti jsou uvedeny v závislosti na polystyrenových standardech; podmínky: Waters 150C, trichlorobenzen při 150°C, kolony Shodex při -806MS 4G 734/602005, RI detektor) a/nebo ¹H NMR (analýza koncové olefinové skupiny); ^d celkový počet methylových skupin na 1 000 methylenových skupin, stanoveno ¹H NMR analýzou; ^e ¹H NMR: byl pozorován pík oligomerů a/nebo methylenových skupin; ^f v izolovaných množstvích nebyl získán polyethylen; ^g použil se obecný postup pro screenování ethylenových polymerací nikloallylovými iniciátory při 6,9 MPa ethyleny (viz výše).

Tabulka 10

Polymerace ethylenu při 6,9 MPa: tlaková trubice naplněna v
suché skříni pod N₂ atmosférou (trichlorobenzen (5 ml),
18 hodin)

Př.	Slouč. ^f	Tepł. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
229	3a	25	BPh ₃	8,31	12 900	MI: 5,5; M _n (¹ H): 18 100	36,9
230	3a ^g	25	BPh ₃	1,54	3 660	MI: 40; M _n (¹ H): žádné olefiny	20,0
231	3a ^g	25	B(C ₆ F ₅) ₃	0,701	1 460	MI: 22,9; M _n (¹ H): 99 900	22,9
232	3a	80	BPh ₃	4,29	6 640	MI>200; M _n (¹ H): 4 770	56,2
233	3a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,203	359	M _n (¹ H): 2 500	47,7
234	4a	25	BPh ₃	2,44	4 630	MI: 126; M _n (¹ H): 10 300	43,5
235	4a	80	BPh ₃	2,19	3 640	MI>200; M _n (¹ H): 2 270	75,5
236	4a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,096	190	M _n (¹ H): 3 260	29,3
237	5a	25	BPh ₃	4,98	8 630	M _w (GPC): 14 100; PDI: 6,7	93,2
238	5a	80	BPh ₃	2,72	4 710	M _w (GPC): 2 850; PDI: 3,7	137,3
239	6a	25	BPh ₃	4,44	7 730	MI: 0,85	
240	6a ⁱ	25	B(C ₆ F ₅) ₃	6,18	5 490	MI: 1,2; M _n (¹ H): 9 620	28,5
241	6a ^g	80	BPh ₃	4,13	10 500	MI: 21; M _n (¹ H): 12 200	28,4
242	6a ^h	80	BPh ₃	13,1	7 800	MI>200; M _n (¹ H): 3 030	79,0

pokračování

Př.	Slouč. ^f	Tepł. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
243	6a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	3,31	5 990	MI: 81; M _n (¹ H): 5 920	34,7
244	6a^g	80	B(C ₆ F ₅) ₃	3,14	7 300	MI: 45	
245	6a^h	80	B(C ₆ F ₅) ₃	8,92	5 300	MI>200; M _n (¹ H): 1 420	89,1
246	7a	25	BPh ₃	0,93	1 350	MI<0,01; M _n (¹ H): žádné olefiny	2,1
247	7a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	2,19	3 790	M _n (¹ H): 4 160	11,6
248	7a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	1,36	2 030	MI: 35; M _n (¹ H): 1 370	35,7
249	8a	25	BPh ₃	3,88	6 400	MI: 120; M _n (¹ H): 2 990	57,2
250	8a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	6,95	11 800	MI: 2,6; M _n (¹ H): 6 770	57,5
251	8a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	3,99	7 220	MI: 132	
252	9a	25	BPh ₃	6,35	11 200	MI>200; M _n (¹ H): 4 910	64,9
253	9a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	6,32	9 900	MI: 102; M _n (¹ H): 5 380	91,3
254	9a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	4,8	8 000	M _n (¹ H): 1 410	134,6
255	10a	25	BPh ₃	0,18	320		
256	10a	80	BPh ₃	1,33	2 140	MI: 63; M _n (¹ H): 11 100	38,3
257	10a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,097	170	M _n (¹ H): 2 010	30,4
258	11a	25	BPh ₃	0,11	190		
259	11a	80	BPh ₃	1,33	2 140	MI: 160; M _n (¹ H): 7 990	40,5
260	12a	25	BPh ₃	3,68	6 040	MI<0,01	
261	12a	80	BPh ₃	4,22	7 260	MI: 74; M _n (¹ H): 9 260	33,0
262	12a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	1,61	2 870	MI: 30; M _n (¹ H): 12 700	19,3

pokračování

Př.	Slouč. ^f	Tepl. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
263	13a	25	BPh ₃	0,99	1 690	MI: 0,04; M _n (¹ H): 23 400	20,5
264	13a	80	BPh ₃	3,73	6 580	MI: 147; M _n (¹ H): 4 890	40,2
265	13a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,93	1 560	MI>200; M _n (¹ H): 4 520	36,5
266	14a	25	BPh ₃	1,68	3 120	MI: 0,3; M _n (¹ H): 18 300	24,2
267	14a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	4,28	7 010	MI: 6; M _n (¹ H): 5 820	42,6
268	14a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	1,52	2 760	MI: 117; M _n (¹ H): 3 080	54,0
269	15a	25	BPh ₃	0,265	468		
270	15a	25	BPh ₃	1,75	3 060	MI: 0,1; M _n (¹ H): 1 900	30,7
271	15a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,399	705	M _n (¹ H): 1 700	43,7
272	17a	25	BPh ₃	0,191	346	M _n (¹ H): 23 500	21,1
273	17a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	5,69	10 100	MI<0,01; M _n (¹ H): 24 600	10,4
274	17a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	1,59	2 540	MI: 0,08; M _n (¹ H): 7 130	24,1
275	18a	25	BPh ₃	e	e		
276	18a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,046	76	M _n (¹ H): 4 690	27,4
277	19a	25	BPh ₃	0,289	544	M _n (¹ H): 4 450	36,2
278	19a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	0,223	399	M _n (¹ H): 1 660	27,8
279	19a	80	BPh ₃	0,077	128	M _n (¹ H): 2 550	39,3
280	19a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,224	399	M _n (¹ H): 839	52,5
281	21a	25	BPh ₃	6,48	10 700	MI: 42; M _n (¹ H): 21 400	24,9
282	21a	80	BPh ₃	3,44	6 090	MI>200; M _n (¹ H): 4 010	52,5
283	21a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,123	226		

pokračování

Př.	Slouč. ^f	Tepł. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
284	21b	25	BPh ₃	4,15	6 060	MI: 16,5; M _n (¹ H): 21 600	19,9
285	21b	25	B(C ₆ F ₅) ₃	0,024	31	M _n (¹ H): 1 570	34,2
286	21b	80	BPh ₃	3,39	5 640	MI>200; M _n (¹ H): 3 730	55,2
287	21b	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,030	48	M _n (¹ H): 2 190	38,7
288	22a	25	BPh ₃	10,1	17 900	MI>200; M _n (¹ H): 2 600	85,1
289	22a	80	BPh ₃	4,11	7 120	M _n (¹ H): 1 630	92,6
290	22a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,15	260	M _n (¹ H): žádné olefiny	23,7
291	23a	25	BPh ₃	2,93	4 770	MI>200; M _n (¹ H): 7 220	59,1
292	23a	25	BPh ₃	2,90	4 960	MI: 120; M _n (¹ H): 8 950	56,5
293	23a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	e	e		
294	24a	25	BPh ₃	1,73	3 250	MI<0,01; M _n (¹ H): žádné olefiny	8,6
295	24a	80	BPh ₃	1,95	3 340	MI: 29; M _n (¹ H): 8 110	28,6
296	24a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	1,16	2 060	MI: 70; M _n (¹ H): 8 540	23,0
297	25a	25	BPh ₃	9,07	17 000	MI: 1,4	
298	25a	80	BPh ₃	3,64	6 450	MI>200; M _n (¹ H): 3 310	54,2
299	25a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,025	47	M _n (¹ H): 3 140	31,6
300	26a	25	BPh ₃	7,89	13 700	MI>200; M _n (¹ H): 3 250	69,2
301	26a	25	BPh ₃	11,7	17 900	MI>200; M _n (¹ H): 3 930	66,6
302	26a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	e	e		

pokračování

Př.	Slouč. ^f	Tepl. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
303	27a	25	BPh ₃	4,47	7 800	MI: 210; M _n (¹ H): 8 040	52,7
304	27a	25	BPh ₃	7,03	11 500	MI: 108; M _n (¹ H): 8 230	50,9
305	27a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,009	17	M _n (¹ H): 5 070	27,9
306	28a	25	BPh ₃	0,761	1 300	MI: 60; M _n (¹ H): 19 900	37,1
307	28a	25	BPh ₃	0,271	481	M _n (¹ H): 26 700	31,3
308	28a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,006	10	M _n (¹ H): 6 630	19,8
309	29a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	0,573	994	MI: 0,12; M _n (¹ H): 4 010	16,2
310	29a	25	BPh ₃	e	e		
311	29a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,199	360	M _n (¹ H): 1 650	35,3
312	30a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	2,45	4 160	MI<0,01; M _n (¹ H): 8 300	8,1
313	30a	25	BPh ₃	e	e		
314	30a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	1,64	2 610	MI: 17; M _n (¹ H): 3 600	23,0
315	33a	25	BPh ₃	0,431	768	M _n (¹ H): 21 300	3,4
316	33a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	2,35	4 070	MI: 0,13; M _n (¹ H): 4 270	37,1
317	33a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,915	1 540	MI: 36,8; M _n (¹ H): 1 860	36,1
318	34a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	7,53	11 600	M _n (¹ H): 3 450	72,4
319	34a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	5,35	7 570	M _w (GPC): 29 100; PDI: 46	113,2
320	36a	25	BPh ₃	9,31	15 300	M _w (GPC): 461 000; PDI: 3,3	8,0
321	36a	80	BPh ₃	0,353	564	M _w (GPC): 30 000; PDI: 4,0	25,8

pokračování

Př.	Slouč. ^f	Tepł. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
322	37a	25	BPh ₃	0,919	1 650	MI: 0,06; M _n (¹ H): žádné olefiny	14,4
323	37a	25	BPh ₃	0,299	434	M _n (¹ H): 31 100	15,0
324	37a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,269	434	M _n (¹ H): 5 200	40,4
325	38a	25	BPh ₃	1,43	2 470	MI: 111; M _n (¹ H): 6 150	65,8
326	38a	80	BPh ₃	1,55	2 580	MI>200; M _n (¹ H): 2 780	99,2
327	39a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	0,414	814	M _n (¹ H): 10 700	7,7
328	39a	25	BPh ₃	e	e		
329	39a	25	BPh ₃	e	e		
330	39a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,758	1 290	MI: 80; M _n (¹ H): 5 190	20,1
331	41a	25	BPh ₃	0,316	586	M _n (¹ H): žádné olefiny	11,5
332	41a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	4,08	6 690	MI<0,01; M _n (¹ H): 30 700	30,9
333	41a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	2,26	3 730	MI: 180; M _n (¹ H): 9 960	36,9
334	43a	25	BPh ₃	e	e		
335	43a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	0,53	918	M _n (¹ H): 3 600	36,6
336	43a	80	BPh ₃	e	e		
337	43a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,054	93	M _n (¹ H): 2 960	32,0
338	44a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	0,167	291	M _w (GPC): 136 000; PDI: 18	25,4
339	44a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	0,019	34	M _n (¹ H): 5 150	43,3
340	45a	25	B(C ₆ F ₅) ₃	0,026	43	M _n (¹ H): 5 150	8,6
341	45a	80	B(C ₆ F ₅) ₃	stopo- vé množ- ství	stopové množství	M _n (¹ H): 6 310	14,2

^a Dva ekvivalenty; ^b počet přeměn na kovový střed = (počet molů spotřebovaného ethyleny, určen na základě hmotnosti izolovaného polymeru nebo oligomeru) vydělen (počtem molů katalyzátoru); základem výpočtů je přesné množství použitého katalyzátoru; ^c M.W.: molekulová hmotnost polymeru nebo oligomerů určená pomocí tavného indexu (MI: g/10 min při 190°C), GPC (molekulární hmotnosti jsou uvedeny v závislosti na polystyrenových standardech; podmínky: Waters 150C, trichlorobenzen při 150°C, kolony Shodex při -806MS 4G 734/602005, RI detektor) a/nebo ¹H NMR (analýza koncové olefinové skupiny); ^d celkový počet methylových skupin na 1 000 methylenových skupin, stanoveno ¹H NMR analýzou; ^e v izolovaných množstvích nebyl získán polyethylen; ^f 0,02 mmol, není-li stanoveno jinak; ^g 0,015 mmol; ^h 0,06 mmol; ⁱ 0,04 mmol.

Tabulka 11

Polymerace ethyleny při 6,9 MPa, tlaková trubice naplněna v suché skříni pod N₂ atmosférou (p-xylen (5 ml), 18 hodin)

Př.	Slouč. ^f	Těpl. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
342	3a^h	25	BPh ₃	20,2	12 000	MI: 2,6	
343	3a^g	25	BPh ₃	0,19	366		
344	3a^g	25	B(C ₆ F ₅) ₃	0,48	1 160	M _n (¹ H): 27 100	24,4
245	3a^h	80	BPh ₃	11,1	6 610	MI: 105; M _n (¹ H): 9 090	31,1
346	3a^h	80	B(C ₆ F ₅) ₃	6,90	4 100	MI>200; M _n (¹ H): 3 170	63,4
347	3a^g	80	B(C ₆ F ₅) ₃	3,47	8 470	MI: 58,8; M _n (¹ H): 6 880	34,5

^a Dva ekvivalenty; ^b počet přeměn na kovový střed = (počet molů spotřebovaného ethyleny, určen na základě hmotnosti

izolovaného polymeru nebo oligomeru) vydělen (počtem molů katalyzátoru); základem výpočtů je přesné množství použitého katalyzátoru; ^c M.W.: molekulová hmotnost polymeru nebo oligomerů určená pomocí tavného indexu (MI: g/10 min při 190°C), GPC (molekulární hmotnosti jsou uvedeny v závislosti na polystyrenových standardech; podmínky: Waters 150C, trichlorobenzen při 150°C, kolony Shodex při -806MS 4G 734/602005, RI detektor) a/nebo ¹H NMR (analýza koncové olefinové skupiny); ^d celkový počet methylových skupin na 1 000 methylenových skupin, stanoveno ¹H NMR analýzou; ^e v izolovaných množstvích nebyl získán polyethylen; ^f 0,02 mmol, není-li stanoveno jinak; ^g 0,015 mmol; ^h 0,06 mmol.

Tabulka 12

Polymerace ethylenu při 6,9 MPa, tlaková trubice naplněna v suché skříni pod N₂ atmosférou (cyklohexan (5 ml), 18 hodin)

Př.	Slouč. ^f	Tepl. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
348	3a^g	25	BPh ₃	0,52	1 160		
349	3a^h	80	BPh ₃	10,6	6 270	MI: 135; M _n (¹ H): 7 410	33,8
350	3a^g	80	BPh ₃	7,07	16 810	MI: 129; M _n (¹ H): 8 800	27,7

^a Dva ekvivalenty; ^b počet přeměn na kovový střed = (počet molů spotřebovaného ethyleny, určen na základě hmotnosti izolovaného polymeru nebo oligomeru) vydělen (počtem molů katalyzátoru); základem výpočtů je přesné množství použitého katalyzátoru; ^c M.W.: molekulová hmotnost polymeru nebo oligomerů určená pomocí tavného indexu (MI:

g/10 min při 190°C), GPC (molekulární hmotnosti jsou uvedeny v závislosti na polystyrenových standardech; podmínky: Waters 150C, trichlorobenzen při 150°C, kolony Shodex při -806MS 4G 734/602005, RI detektor) a/nebo ^1H NMR (analýza koncové olefinové skupiny); ^d celkový počet methylových skupin na 1 000 methylenových skupin, stanoveno ^1H NMR analýzou; ^e v izolovaných množstvích nebyl získán polyethylen; ^f 0,02 mmol, není-li stanoveno jinak; ^g 0,015 mmol; ^h 0,06 mmol.

Tabulka 13

Polymerace ethylenu při 1,4 MPa, tlaková trubice naplněna v suché skříni pod N_2 atmosférou (trichlorobenzen (5 ml), 0,02 mmol sloučeniny, 18 hodin)

Př.	Slouč.	Tepł. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ^1H NMR)	Celkem Me ^d
351	3a	25	BPh_3	1,71	2 540	MI: 0,26; $M_n(^1\text{H})$: 64 600	17,3
352	4a	25	BPh_3	2,87	5 000	MI: 92; $M_n(^1\text{H})$: 15 300	40,3
353	6a	25	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2,31	3 760	MI: 1; $M_n(^1\text{H})$: 11 700	55,0
354	8a	25	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2,10	3 440	MI: 123; $M_n(^1\text{H})$: 5 570	81,5
355	9a	25	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1,53	2 730	$M_n(^1\text{H})$: 4 850	112,3
356	14a	25	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1,18	2 080	MI: 7,5; $M_n(^1\text{H})$: 4 730	53,3
357	21a	25	BPh_3	1,58	2 670	MI: 1,5; $M_n(^1\text{H})$: 14 700	39,9
358	22a	25	BPh_3	2,94	4 740	MI>200; $M_n(^1\text{H})$: 4 580	73,7

pokračování

Př.	Slouč.	Tepl. (°C)	Lewisova kyselina ^a	PE(g)	PE(TO) ^b	M.W. ^c (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^d
359	25a	25	BPh ₃	1,18	2 060	MI: 6,6; M _n (¹ H): 5 020	110,6
360	26a	25	BPh ₃	2,41	4 040	MI>200; M _n (¹ H): 3 870	73,6

^a Dva ekvivalenty; ^b počet přeměn na kovový střed = (počet molů spotřebovaného ethylenu, určen na základě hmotnosti izolovaného polymeru nebo oligomeru) vydělen (počtem molů katalyzátoru); základem výpočtů je přesné množství použitého katalyzátoru; ^c M.W.: molekulová hmotnost polymeru nebo oligomerů určená pomocí tavného indexu (MI: g/10 min při 190°C), GPC (molekulární hmotnosti jsou uvedeny v závislosti na polystyrenových standardech; podmínky: Waters 150C, trichlorobenzen při 150°C, kolony Shodex při -806MS 4G 734/602005, RI detektor) a/nebo ¹H NMR (analýza koncové olefinové skupiny); ^d celkový počet methylových skupin na 1 000 methylenových skupin, stanoveno ¹H NMR analýzou; ^e v izolovaných množstvích nebyl získán polyethylen.

Tabulka 14

Polymerace ethylenu za použití niklomethylových iniciátorů:
účinky Lewisovy kyseliny na iniciaci/produktivitu (6,9 MPa,
0,02 mmol sloučeniny, trichlorobenzen (5 ml), 18 hodin)

Př.	Slouč.	Tepl. (°C)	Lewisova kyselina (ekviv.)	PE(g)	PE(TO) ^a	M.W. ^b (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celke m Me ^c
361	50^d	25	žádná	stopo- vá množ- ství	stopová množství		

pokračování

Př.	Slouč.	Tepl. (°C)	Lewisova kyselina (ekviv.)	PE(g)	PE(TO) ^a	M.W. ^b (MI, GPC a/nebo ¹ H NMR)	Celke m Me ^c
362	50 ^d	80	žádná	0,189	307	M _n (¹ H): 5 840	39,4
363	50	25	BPh ₃ (2)	0,126	201		
364	50	80	B(C ₆ F ₅) ₃ (2)	0,074	124		
365	50	25	BPh ₃ (10)	4,41	7 590		
366	50	80	BPh ₃ (10)	3,01	5 220	M _w (GPC): 17 900; PDI: 6	

^a TO: počet přeměn na kovový střed = (počet molů spotřebovaného ethyleny, určen na základě hmotnosti izolovaného polymeru nebo oligomeru) vydělen (počtem molů katalyzátoru); základem výpočtů je přesné množství použitého katalyzátoru; ^b M.W.: molekulová hmotnost polymeru nebo oligomerů určená pomocí tavného indexu (MI: g/10 min při 190°C), GPC (molekulární hmotnosti jsou uvedeny v závislosti na polystyrenových standardech; podmínky: Waters 150C, trichlorobenzen při 150°C, kolony Shodex při -806MS 4G 734/602005, RI detektor) a/nebo ¹H NMR (analýza koncové olefinové skupiny); ^c celkový počet methylových skupin na 1 000 methylenových skupin, stanoveno ¹H NMR analýzou; ^d za stejných reakčních podmínek (například v nepřítomnosti Lewisovy kyseliny) poskytly niklové sloučeniny 51-54 analogické výsledky: nebyl izolován žádný polymer, ale ¹H NMR spektra ukázala -(CH₂)_n-rezonanci.

Příklady 367-369

Oligomerace cyklopentenu

Obecný postup pro oligomerace cyklopentenu

Pod dusíkovou atmosférou se v suché skříně umístilo do ampule 0,03 mmol sloučeniny niklu. Potom se do ampule přidalo 5 ml toluenu a následně 1,3 ml cyklopentenu. Následně se do ampule přidal $B(C_6F_5)_3$ (40 mg). Reakční směs se míchala 3 dny ve vířivce a po uplynutí této doby se vyjmula ze suché skříně a přidala do 100 ml míchaného methanolu. Nedošlo k vysrážení žádného polymeru. Pro GC analýzu se použila organická vrstva. Výsledky jsou zaznamenány v níže uvedené Tabulce 15.

Tabulka 15Oligomerace cyklopentenu

Př.	Slouč.	GC Analýzy
367	31a	Byly pozorovány dimery až heptamery
368	32a	Byly pozorovány dimery až heptamery
369	47b	Byly pozorovány dimery až heptamery

Příklady 370-375

Polymerace ethylenu a ethyl-4-pentenoátu

Obecný postup pro polymerace ethylenu a ethyl-4-pentenoátu

V dusíkem naplněné suché skříně se do skleněné vložky společně umístily niklová sloučenina (0,06 mmol) a Lewisova

kyselina (5 ekviv.). Vložka se v suchém mrazícím boxu ochladila na -30°C . Do takto ochlazené vložky se přidalo 5 ml studeného ethyl-4-pentenoátu a vložka se opět ochladila v suchém mrazícím boxu. Ochlazená vložka se vyjmula ze suché skříně a za promývání dusíkem umístila do tlakové trubice, která se následně uzavřela, natlakovala ethylenem na 6,9 MPa a 18 hodin mechanicky protřepávala. Po uplynutí této doby se tlak uvolnil, skleněná vložka se vyjmula z tlakové trubice a polymer se vysrážel v methanolu, shromáždil na fritě a vysušil ve vakuu. Charakteristické NMR rezonance kopolymeru zahrnují 4,01 OCH_2 rezonanci v ^1H NMR a 59,7 OCH_2 rezonanci a přibližně 172,4 C=O rezonance v ^{13}C NMR spektru.

Tabulka 16

Polymerace ethylen/ethyl-4-pentanoátu (E-4-P)

Př.	Slouč.	Lewisova kyselina	Teplota ($^{\circ}\text{C}$)	Polymer (g)	DSC/GPC
370	3a	BPh_3	25	2,35	DSC: t.t. = 111°C
		^{13}C NMR: zabudováno 0,59 molárních procent E-4-P; větvení na 1 000 CH_2 : celkem methylů (27,3), methyl (23,7), ethyl (1,7), propyl (0), butyl (0,8), amyl (2,4), Hex a vyšší a konec řetězců (5,4), Am a vyšší a konec řetězců (1,9), Bu a vyšší a konec řetězců (1,8)			
371	21a	BPh_3	25	0,586	DSC: t.t. = 115°C
		^{13}C NMR: zabudováno 0,26 molárních procent E-4-P; větvení na 1 000 CH_2 : celkem methylů (25,0), methyl (19,3), ethyl (2,1), propyl (0,0), butyl (1,2), amyl (0,3), Hex a vyšší a konec řetězců (3,1), Am a vyšší a konec řetězců (4,1), Bu a vyšší a konec řetězců (3,6)			

pokračování

Př.	Slouč.	Lewisova kyselina	Teplota (°C)	Polymer (g)	DSC/GPC
372	8a	$B(C_6F_5)_3$	25	0,254	DSC: t.t. = 124°C, 96°C
		¹³ C NMR: zabudováno 0,64 molárních procent E-4-P; větvení na 1 000 CH ₂ : celkem methylů (47,8), methyl (35,8), ethyl (3,7), propyl (0,0), butyl (3,1), amyl (3,8), Hex a vyšší a konec řetězců (8,7), Am a vyšší a konec řetězců (10,2), Bu a vyšší a konec řetězců (8,3)			
373	3a	BPh_3	80	0,468	
		¹³ C NMR: zabudováno 1,94 molárních procent E-4-P; větvení na 1 000 CH ₂ : celkem methylů (67,0), methyl (50,7), ethyl (6,3), propyl (0,0), butyl (3,7), amyl (7,3), Hex a vyšší a konec řetězců (18,6), Am a vyšší a konec řetězců (8,4), Bu a vyšší a konec řetězců (9,9)			
374	21a	BPh_3	80	0,312	
		¹³ C NMR: zabudováno 1,67 molárních procent E-4-P; větvení na 1 000 CH ₂ : celkem methylů (73,9), methyl (47,9), ethyl (9,2), propyl (0,0), butyl (0,0), amyl (6,1), Hex a vyšší a konec řetězců (16,2), Am a vyšší a konec řetězců (15,7), Bu a vyšší a konec řetězců (16,8)			
375	8a	$B(C_6F_5)_3$	80	0,232	GPC (THF, 35°C): $M_w = 5130$, PDI = 1,7; DSC: t.t. = 117°C, 46°C
		¹³ C NMR: zabudováno 1,6 molárních procent E-4-P; větvení na 1 000 CH ₂ : celkem methylů (94)			

Příklady 376-381

Obecný postup pro polymerace ethylenu z Tabulky 17: polymerace ethylenu v Parrově reaktoru

Postup: Před prováděním polymerace se Parrův reaktor propláchl dusíkem, ohříval přes noc za vakua a následně nechal ochladit na pokojovou teplotu. Skleněná ampule se v suché skříni naplnila niklovou sloučeninou, Lewisovou kyselinou a rozpouštědlem a následně se uzavřela pomocí

gumové přepážky. Roztok niklového komplexu a Lewisovy kyseliny se následně za vakua převedl do 100ml Parrova reaktoru, který se natlakoval ethylenem a reakční směs se mechanicky míchala. Po uplynutí stanovené reakční doby se ethylenový tlak uvolnil a přidáním reakční směsi do roztoku methanolu (přibližně 100 ml) a koncentrované kyseliny chlorovodíkové (přibližně 1 až 3 ml) se vysrážel polymer. Polymer se následně shromáždil na fritě a propláchl kyselinou chlorovodíkovou, methanolem a acetonem. Polymer se přemístil do předvážené ampule a přes noc sušil za vakua. Výtěžek a charakteristiku polymeru uvádí následující tabulka.

Tabulka 17

Polymerace ethyleny v Parrově reaktoru (0,02 mmol
sloučeniny, trichlorobenzen (35 ml))

Př.	Slouč.	Čas (hod)	Tlak (MPa)	Lewisova kyselina (ekviv.)	PE(g)	PE(TO) ^a	M.W. ^b (MI, GPC, a/nebo ¹ H NMR)	Celkem Me ^c
376	6a	9,9	5,5	B(C ₆ F ₅) ₃ /2	7,46	12 400	M _n (¹ H): žádné olefiny	34,4
377	6a	0,5	5,5	B(C ₆ F ₅) ₃ /2	3,5	5 940	M _n (¹ H): žádné olefiny	40,3
378	6a	6,5	5,5	B(C ₆ F ₅) ₃ /2	9,30	15 500	M _n (¹ H): žádné olefiny	39,2
379	6a	4,8	1,4	B(C ₆ F ₅) ₃ /2	0,26	394	M _n (¹ H): žádné olefiny	32,6
380	3a	6,0	3,5	BPh ₃ /5	3,57	5 560	M _n (¹ H): žádné olefiny	19,1
381	6a	6,6	3,5	B(C ₆ F ₅) ₃ /5	1,52	2 480	M _n (¹ H): žádné olefiny	29,0

^a TO: počet přeměn na kovový střed = (počet molů spotřebovaného ethylenu, určen na základě hmotnosti izolovaného polymeru nebo oligomeru) vydělen (počtem molů katalyzátoru); základem výpočtů je přesné množství použitého katalyzátoru; ^b M.W.: molekulová hmotnost polymeru nebo oligomerů určená pomocí tavného indexu (MI: g/10 min při 190°C), GPC (molekulární hmotnosti jsou uvedeny v závislosti na polystyrenových standardech; podmínky: Waters 150C, trichlorobenzen při 150°C, kolony Shodex při -806MS 4G 734/602005, RI detektor) a/nebo ¹H NMR (analýza koncové olefinové skupiny); ^c celkový počet methylových skupin na 1 000 methylenových skupin, stanoveno ¹H NMR analýzou; ^d za stejných reakčních podmínek (například v nepřítomnosti Lewisovy kyseliny) poskytly niklové sloučeniny 51-54 analogické výsledky: nebyl izolován žádný polymer, ale ¹H NMR spektra ukázala $-(CH_2)_n$ -rezonanci.

Příklady 382-437

Obecný postup pro polymerace ethylenu (28 až 35 KPa) z Tabulky 18

Postup: Skleněná Schlenkova baňka se v suché skříni naplnila niklovou sloučeninou, Lewisovou kyselinou a rozpouštědlem a do baňky se rovněž zavedlo míchadlo. Baňka se následně uzavřela pomocí gumové přepážky a před vyjmutím baňky ze suché skříně se uzavřel uzavírací kohout. Baňka se následně fixovala k ethylenové lince, kde se vakuovala a opět naplnila ethylenem. Reakční směs se po stanovenou reakční dobu míchala pod ethylenem. Po uplynutí této doby se tlak ethylenu uvolnil a polymer se vysrážel přidáním

reakční směsi do roztoku methanolu (přibližně 100 ml) a koncentrované kyseliny chlorovodíkové (přibližně 1 až 3 ml). Polymer se následně shromáždil na fritě a propláchl methanolem. Takto propláchnutý polymer se přemístil do předvážené ampule a sušil přes noc ve vakuu. Výtěžek a charakteristiku polymeru uvádí následující tabulka.

Tabulka 18

Polymerace ethyleny při 28-35 kPa ethyleny

Př.	Slouč.	Lewisova kyselina (ekviv.)	Čas (hod)	Rozpouštědlo (ml) ^b	PE(g)	PE(TO)
382	1a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	25,0	Toluen (35)	a	a
383	1a	MAO-IP/90	0,5	Toluen (35)	0,924	1 040
Popis: bílá, kaučuková pevná látka						
384	2a	MAO-IP/86	0,5	Toluen (35)	0,534	577
Popis: bílá, měkká, mírně kaučuková pevná látka						
385	3a	BPh ₃ /5	26,3	Toluen (35)	a	a
386	3a	BPh ₃ /20	23,5	Toluen (35)	0,662	787
Popis: mírně lepivá, čirá, bezbarvá, amorfni pevná látka.						
¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt) 99,6 celkem Me/1000 CH ₂						
387	3a	BPh ₃ /50	23,5	Toluen (35)	0,110	131
Popis: čirý, bezbarvý, lepivý, viskózní olej.						
¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt) 98,6 celkem Me/1000 CH ₂						
388	3a	BPh ₃ /100	23,5	Toluen (35)	0,021	25
Popis: směs čiré, světle žluté amorfni pevné látky a oleje.						
¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt) 102,7 celkem Me/1000 CH ₂						
389	3a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	32,4	Toluen (35)	0,042	50
Popis: bílý prášek.						
390	3a	BF ₃ Et ₂ O/50	25,5	Toluen (35)	a	a

pokračování

Př.	Slouč.	Lewisova kyselina (ekviv.)	Čas (hod)	Rozpouštědlo (ml) ^b	PE(g)	PE(TO)
429	37a	BPh ₃ /20	23,8	Toluen (35)	0,486	576
430	38a	BPh ₃ /20	26,0	Toluen (35)	0,024	28
Popis: čirá, amorfní, nepatrně lepivá pevná látka. ¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt): 91,2 celkem Me/1000 CH ₂ .						
431	39a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	22,6	Toluen (20)	0,244	290
Popis: bílý prášek.						
432	39a	BPh ₃ /200	23,8	Toluen (35)	a	a
433	41a	B(C ₆ F ₅) ₃ /5	25,4	Toluen (35)	0,059	70
Popis: bílý prášek.						
434	41a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	22,4	Toluen (35)	1,73	2 060
Popis: bílý prášek.						
435	50	BPh ₃ /100	21,4	1,2,4-TCB (20)	1,06	1 260
Popis: bílý prášek.						
436	52	BPh ₃ /100	21,4	1,2,4-TCB (20)	1,21	1 440
Popis: bílý prášek.						
437	52	BPh ₃ /100	23,1	Toluen (35)	1,40	1 660
Popis: bílý prášek.						

^a Izolovalo se pouze stopové množství polymeru nebo žádný polymer; ^b 1,2,4-TCB je zkratkou pro 1,2,4-trichlorobenzen.

Příklad 438

Ethylenová polymerace za použití prekurzoru
(acac)Ni(Et)PPh₃ při 6,9 MPa

V suché skříni se skleněná vložka naplnila (acac)Ni(Et)PPh₃ (26,9 mg, 0,06 mmol) a [2-(NaO)-3,5-(*t*-Bu)₂-C₆H₂-C(Me)=NAr (Ar = 2,6-(*i*-Pr)₂-C₆H₃) . 0,5 THF] (25,8 mg, 1 ekviv.). Vložka se v suchém mrazicím boxu ochladila na -35°C, do takto vychlazené vložky se přidalo 5 ml C₆D₆ a vložka se opět ochladila. Do vychlazeného roztoku se přidal BPh₃ (29,1 mg, 2 ekviv.) a vložka se následně opatřila uzávěrem, zavřela a opět ochladila. Mimo suchou skříň se ochlazená vložka umístila za promývání dusíkem do tlakové trubice. Tlaková trubice se uzavřela, umístila pod ethylen (6,9 MPa) a za mechanického protřepávání se nechala přibližně 18 hodin ohřát na pokojovou teplotu. Vysrážením z methanolu se izoloval polyethylen (16,5 g, 9 820 TO) ve formě prášku.

Příklad 439

Ethylenová polymerace za použití NiBr₂ prekurzoru při 28 až 35 MPa.

Sodná sůl ligandu z Příkladu 1 (1,10 g, 2,23 mmol), např. ArN=C-CH₂CH₂CH₂-CH=C-N(Na)Ar [Ar = 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃], se spolu s 487 mg (2,23 mmol) NiBr₂ umístila v suché skříni do baňky s kulatým dnem. Do roztoku se přidalo 20 ml tetrahydrofuranu a získaný roztok se míchal přibližně 2 měsíce. Tetrahydrofuran se odstranil ve vakuu, získaný produkt se rozpustil v dichloromethanu a výsledný roztok se

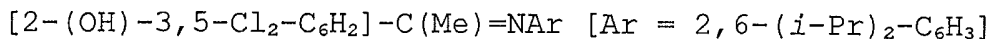
přefiltroval. Po odstranění rozpouštědla se produkt vysušil ve vakuu. Tímto způsobem se izoloval oranžový prášek (488 mg). (Kromě CD_2Cl_2 byl produkt rovněž rozpustný v C_6D_6 . ^1H NMR spektra v obou rozpouštědlech byla komplexní.)

Do skleněné Schlenkovy baňky se v suché skříně zavedla výsledná oranžová niklová sloučenina (17 mg, přibližně 0,03 mmol), 35 ml toluenu a míchadlo. Následně se baňka uzavřela pryžovou přepážkou a před vyjmutím baňky ze suché skříně se uzavřel i výpustný kohout. Baňka se potom fixovala k ethylenové lince, kde se vakuovala a opět naplnila ethylenem. MAO-IP (2 ml, přibližně 94 ekviv.), se do baňky přidal pomocí kanyly. Reakční směs se 3,5 hodiny míchala pod ethylenem, načež se tlak ethyleny uvolnil a polymer se vysrážel přidáním reakční směsi do roztoku methanolu (přibližně 100 ml) a koncentrované kyseliny chlorovodíkové (přibližně 1 až 3 ml). Polymer se potom shromáždil na fritě a propláchl methanolem. Propláchnutý polymer se převedl do předvážené ampule, kde se sušil přes noc za vakua. Tímto způsobem se izolovala bílá polyethylenová fólie (5,09 g, přibližně 6 050 TO).

Příklad 440-468

Syntézy ligandů

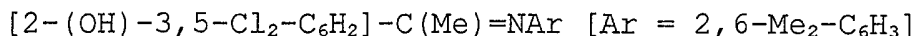
Není-li uvedeno jinak, syntéza ligandů a deprotonace se prováděly za obecných, níže uvedených, postupů a za použití postupů uvedených v Příkladech 1 až 16 (viz výše).

Příklad 440

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 10,03 g (48,9 mmol) 3',5'-dichloro-2'-hydroxyacetofenonu a 11,27 g (1,30 ekv.) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (15,35 g, 86,2% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,46 (d, 1, Ar': H), 7,44 (d, 1, Ar': H), 7,14 (m, 3, Ar: H), 2,64 (septet, 2, CHMe₂), 2,12 (s, 3, N=C(Me)), 1,08 a 1,04 (d, 6 každý, CHMeMe').

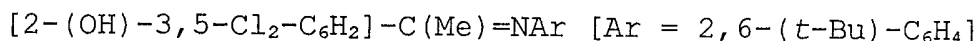
Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_6$): koordinovalo se 0,59 ekv. THF.

Příklad 441

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 10,681 g (52,1 mmol) 3',5'-dichloro-2'-hydroxyacetofenonu a 8,21 g (1,30 ekv.) 2,6-dimethylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (7,61 g, 47,4% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,57 (d, 1, Ar': H), 7,52 (d, 1, Ar': H), 7,15 (d, 2, Ar: H_m), 7,08 (t, 1, Ar: H_p), 2,21 (s, 3, N=CMe), 2,10 (s, 6, Ar: Me).

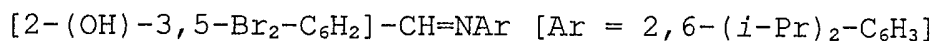
Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_6$): koordinovalo se 0,59 ekv. THF.

Příklad 442

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 10,41 g (50,8 mmol) 3',5'-dichloro-2'-hydroxyacetofenonu a 9,85 g (1,30 ekviv.) 2-*t*-butylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (15,30 g, 89,6% výtěžek, 2 sklizně).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,55 (d, 1, Ar': H), 7,52 (d, 1, Ar': H), 7,50 (d, 1, Ar: H), 7,25 (t, 1, Ar: H), 7,22 (t, 1, Ar: H), 6,52 (d, 1, Ar: H), 2,31 (s, 3, Me), 1,36 (s, 9, CMe_3).

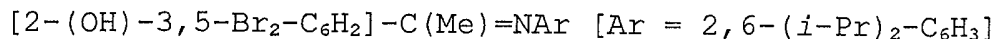
Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_6$): koordinovalo se 0,16 ekviv. THF.

Příklad 443

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,23 g (11,5 mmol) 3,5-dibromosalicylaldehydu a 2,66 g (1,30 ekviv.) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (3,10 g, 61,4% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 8,21 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,81 (d, 1, Ar': H), 7,45 (d, 1, Ar': H), 7,22 (s, 3, Ar: H), 2,94 (septet, 2, CHMe_2), 1,18 (d, 12, CHMe_2).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_6$): koordinovalo se 0,7 ekviv. THF.

Příklad 444

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 10,84 g (36,9 mmol) 3',5'-dibromo-2'-hydroxyacetofenonu a 8,50 g (1,30 ekviv.) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (13,16 g, 78,7% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,83 (d, 1, Ar': H), 7,73 (d, 1, Ar': H), 7,26 (m, 3, Ar: H), 2,76 (septet, 2, CHMe_2), 2,24 (s, 3, Me), 1,19 a 1,18 (d, 6 každý, CHMeMe').

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_8$): koordinovalo se 0,54 ekviv. THF.

Příklad 445

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 10,43 g (35,5 mmol) 3',5'-dibromo-2'-hydroxyacetofenonu a 5,59 g (1,30 ekviv.) 2,6-dimethylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (11,6 g). ^1H NMR spektrum prvně izolovaného produktu ukázalo, že je kontaminován hydroxyacetofenonem. Produkt se repurifikoval promýváním dalším ethanolem, opakovaným rozpuštěním v dichloromethanu a vysušením nad síranem sodným, přefiltrováním a odpařením rozpouštědla. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (5,60 g). Produktem byla směs, která

byla z 12,7 % tvořena výchozím aldehydem a zbytek směsi tvořil požadovaný imin.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,78 (d, 1, Ar' : H), 7,71 (d, 1, Ar' : H), 7,11 (d, 2, Ar : H_m), 7,05 (t, 1, Ar : H_p), 2,18 (s, 3, $\text{N}=\text{CMe}$), 2,05 (s, 6, Ar : Me).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu, je čistá a odpovídá požadovanému produktu (nejdou přítomny žádné hydroxyacetofenonové příměsi).

^1H NMR ($\text{THF}-d_8$): koordinovalo se 0,81 ekviv. THF.

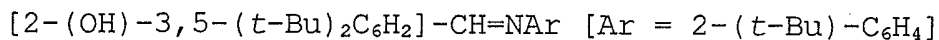
Příklad 446

$[2-(\text{OH})-3,5-\text{Br}_2-\text{C}_6\text{H}_2]-\text{C}(\text{Me})=\text{NAr}$ [$\text{Ar} = 2-(t\text{-Bu})-\text{C}_6\text{H}_4$]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 10,04 g (34,2 mmol) 3',5'-dibromo-2'-hydroxyacetofenonu a 6,63 g (1,30 ekviv.) 2-t-butylnilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (12,63 g, 86,9% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,81 (d, 1, Ar' : H), 7,72 (d, 1, Ar' : H), 7,51 (d, 1, Ar : H), 7,27 (t, 1, Ar : H), 7,22 (t, 1, Ar : H), 6,51 (d, 1, Ar : H), 2,31 (s, 3, $\text{N}=\text{CMe}$), 1,37 (s, 9, Ar : CMe_3).

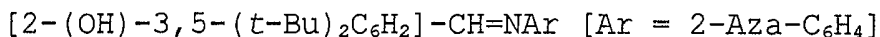
Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_8$): koordinovalo se stopové množství THF.

Příklad 447

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 4,12 g (17,6 mmol) 3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxybenzaldehydu a 3,15 g (1,20 ekviv.) 2-*t*-butylanilinu. Tímto způsobem se izoloval požadovaný produkt ve formě žlutého prášku.

^1H NMR (CDCl_3) δ 8,36 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,40 (d, 1, Ar' : H), 7,36 (d, 1, Ar : H), 7,18 (t, 1, Ar : H), 7,15 (d, 1, Ar' : H), 7,13 (t, 1, Ar : H), 6,80 (d, 1, Ar : H), 1,42, 1,37 a 1,26 (s, 9 každý, CMe_3 , $\text{C}'\text{Me}_3$, $\text{C}''\text{Me}_3$).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_6$): koordinoval se ~1 ekviv. THF.

Příklad 448

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,02 g (12,9 mmol) 3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxybenzaldehydu a 1,46 g (1,20 ekviv.) 2-aminopyridinu. Tímto způsobem se izoloval oranžový prášek (0,552 g, 13,8% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 9,47 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 8,51 (m, 1, Py: H), 7,77 (m, 1, Py: H), 7,48 (d, 1, Ar' : H), 7,35 (d, 1, Ar' : H), 7,33 (m, 1, Py: H), 7,20 (m, 1, Py: H), 1,48 (s, 9, CMe_3), 1,34 (s, 9, $\text{C}'\text{Me}_3$).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_6): koordinovalo se 0,2 ekviv. THF.

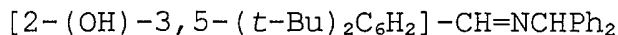
Příklad 449

$[2-(\text{OH})-3,5-(t\text{-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_2]-\text{CH}=\text{NAr}$ [Ar = 2-Aza-6-Me- C_5H_3]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,46 g (14,7 mmol) 3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxybenzaldehydu a 1,91 g (1,20 ekviv.) 2-amino-3-pikolinu. V první sklizni se jako sraženina z methanolu izoloval oranžový prášek (1,18 g). Tato sklizeň nebyla čistá a zlikvidovala se, přesto, že v ní byl přítomen jako minoritní složka požadovaný produkt. Zbývající methanolvý roztok se nechal pozvolna odpařit a poskytl oranžové krystaly. Methanol se oddekantoval a krystaly se dále zpracovaly standardními zpracovatelskými postupy. V této druhé sklizni se izoloval oranžový prášek (0,813 g), jehož NMR spektrum ukázalo, že je čistý a odpovídá požadovanému produktu.

^1H NMR (CDCl_3) δ 9,45 (s, 1, N=CH), 8,34 (d, 1, Py: H), 7,60 (d, 1, Py: H), 7,48 (d, 1, Ar': H), 7,38 (d, 1, Ar': H), 7,13 (dd, 1, Py: H), 2,49 (s, 3, Me), 1,5 (s, 9, CMe_3), 1,34 (s, 9, $\text{C}'\text{Me}_3$).

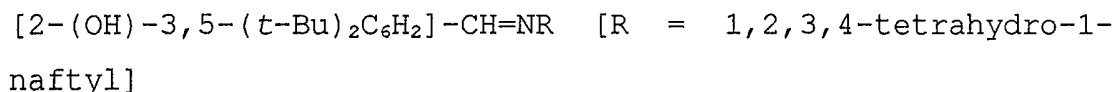
Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_6): koordinovalo se 0,4 ekviv. THF.

Příklad 450

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,00 g (12,8 mmol) 3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxybenzaldehydu a 2,60 g (1,11 ekviv.) aminodifenylethanu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (2,85 g, 55,7% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 8,50 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,42 (d, 1, Ar' : H), 7,40–7,23 (m, 10, CPh_2), 7,11 (d, 1, Ar' : H), 5,63 (s, 1, CHPh_2), 1,48 a 1,32 (s, 9 každý, CMe_3 a $\text{C}'\text{Me}_3$).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_8$): koordinoval se 1 ekviv. THF.

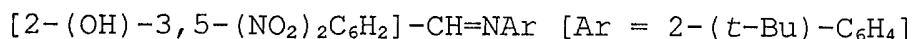
Příklad 451

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,08 g (13,1 mmol) 3,5-di-*t*-butyl-2-hydroxybenzaldehydu a 2,32 g (1,20 ekviv.) 1,2,3,4-tetrahydro-1-naftylaminu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (3,97 g, 83,4% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 8,45 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,39 (d, 1, Ar' : H), 7,22–7,04 (m, 5, Ar : H, Ar' : H), 4,53 (m, 1, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,88 (m, 2, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,14–1,79 (m, 4, $\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,42 (s, 9, CMe_3), 1,32 (s, 9, $\text{C}'\text{Me}_3$).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_8): koordinovalo se 0,6 ekviv. THF.

Příklad 452

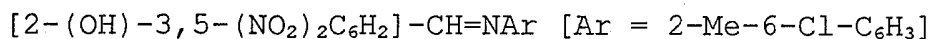


Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,05 g (14,4 mmol) 3,5-dinitrosalicylaldehydu a 2,57 g (1,20 ekviv.) 2-*t*-butylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek.

^1H NMR (CDCl_3) δ 8,94 (s, 1, N=CH), 8,54 (d, 1, Ar': H), 8,50 (d, 1, Ar': H), 7,49 (d, 1, Ar: H), 7,35 (t, 1, Ar: H), 7,31 (t, 1, Ar: H), 7,02 (d, 1, Ar: H), 1,40 (s, 9, CMe_3).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_8): koordinovalo se 0,79 ekviv. THF.

Příklad 453



Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 1,56 g (7,33 mmol) 3,5-dinitrosalicylaldehydu a 1,25 g (1,20 ekviv.) 2-chloro-6-methylanilinu. Tímto způsobem se izoloval oranžový prášek (1,35 g, 55,0% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 15,96 (br s, 1, OH), 8,71 (s, 1, N=CH), 8,60 (d, 1, H_{aryl}), 7,50-7,15 (m, 4, H_{aryl}), 2,36 (s, 1, Me).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_8): koordinovalo se 0,14 ekviv. THF.

Příklad 454

$[2-(\text{OH})-3,5-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2]-\text{CH}=\text{NR}$ [R = 1,2,3,4-tetrahydro-1-naftyl]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,07 g (14,5 mmol) 3,5-dinitro-salicylaldehydu a 2,55 g (1,20 ekviv.) 1,2,3,4-tetrahydro-1-naftylaminu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (4,31 g, 87,1% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 8,98 (d, 1, Ar': H), 8,36 (d, 1, Ar': H), 8,07 (d, 1, Ar': H), 7,36 (m, 1, Ar: H), 7,27 (m, 3, N=CH a Ar: H), 7,15 (d, 1, Ar: H), 5,04 (m, 1, NCHCH₂CH₂CH₂), 2,90 (m, 2, NCHCH₂CH₂CH₂), 2,26, 1,97 a 1,87 (m's, 2, 1 a 1 každý, NCHCH₂CH₂CH₂).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_8): koordinovalo se 0,11 ekviv. THF.

Příklad 455

$[2-(\text{OH})-3,5-\text{I}_2-\text{C}_6\text{H}_2]-\text{CH}=\text{NAr}$ [Ar = 2,6-(*i*-Pr)₂-C₆H₃]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 6,00 g (16,0 mmol) 3,5-dijodo-salicylaldehydu a 3,70 g (1,31 ekviv.) 2,6-diisopropyl-

anilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (7,93 g, 93,0% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 8,14 (d, 1 Ar': H), 8,10 (s, 1, N=CH), 7,60 (d, 1, Ar': H), 7,20 (m, 3, Ar: H), 2,92 (septet, 2, CHMe₂), 1,18 (d, 12, CHMe₂).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_8): koordinovalo se 0,67 ekviv. THF.

Příklad 456

$[2-(\text{OH})-4,6-(\text{OMe})_2-\text{C}_6\text{H}_2]-\text{CH}=\text{NAr}$ [Ar = 2,6-(*i*-Pr)₂-C₆H₃]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 5,05 g (27,7 mmol) 4,6-dimethoxy-salicylaldehydu a 5,90 g (1,20 ekviv.) 2,6-diisopropylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (3,59 g, 38,0% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 8,58 (s, 1, N=CH), 7,18 (s, 3, Ar: H), 6,13 (d, 1, Ar': H), 5,92 (d, 1, Ar': H), 3,84 (s, 3, OMe), 3,80 (s, 3, OMe'), 3,03 (septet, 1, CHMe₂), 1,19 (d, 12, CHMe₂).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_8): nekoordinoval se žádný THF.

Příklad 457

[2-Hydroxynaftyl]-CH=NAr [Ar = 2,6-Br₂-4-F-C₆H₂]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 29,8 g (173 mmol) 2-hydroxy-1-naftaldehydu a 52,0 g (193 mmol) 2,6-dibromo-4-fluoroanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (62,1 g, 84,9% výtěžek, 2 sklizně).

¹H NMR (CDCl₃) δ 9,40 (s, 1, N=CH), 8,09 (d, 1, Ar': H), 7,92 (d, 1, Ar': H), 7,81 (d, 1, Ar': H), 7,55 (t, 1, Ar': H), 7,43 (d, 2, Ar: H), 7,40 (t, 1, Ar': H), 7,25 (d, 1, Ar': H).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ¹H NMR (THF-d₈): koordinovalo se 0,66 ekviv. THF.

Příklad 458

[2-Hydroxynaftyl]-CH=NAr [Ar = 2,6-Aza-6-Me-C₅H₃]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 3,44 g (20,0 mmol) 2-hydroxy-1-naftaldehydu a 2,59 g (1,20 ekviv.) 2-amino-3-pikolinu. Tímto způsobem se izoloval žluto-oranžový prášek (4,51 g, 86,0% výtěžek).

¹H NMR (CDCl₃) δ 9,94 (d, 1, H_{aryl}), 8,27 (d, 1, N=CH), 8,09 (d, 1, H_{aryl}), 7,68 (d, 1, H_{aryl}), 7,54 (d, 1, H_{aryl}), 7,51 (d, 1, H_{aryl}), 7,44 (t, 1, H_{aryl}), 7,24 (t, 1, H_{aryl}), 7,02 (t, 1, H_{aryl}), 6,85 (d, 1 H_{aryl}), 2,44 (s, 3, Me).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_8): koordinovalo se 0,1 ekviv. THF.

Příklad 459

[2-Hydroxynaftyl]-CH=NAr [Ar = 2-(*t*-Bu)-C₆H₄]

Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 10,19 g (59,2 mmol) 2-hydroxy-1-naftaldehydu a 10,60 g (1,20 ekviv.) 2-*t*-butylanilinu. Tímto způsobem se izoloval žlutý prášek (10,8 g, 60,4% výtěžek).

^1H NMR (CDCl₃) δ 9,27 (d, 1, N=CH), 8,18 (d, 1, H_{aryl}), 7,88 (d, 1, H_{aryl}), 7,79 (d, 1, H_{aryl}), 7,55 (t, 1, H_{aryl}), 7,52 (d, 1, H_{aryl}), 7,39 (t, 1, H_{aryl}), 7,37 (t, 1, H_{aryl}), 7,30 (t, 1, H_{aryl}), 7,21 (d, 1 H_{aryl}), 7,19 (d, 1, H_{aryl}), 1,52 (s, 9, CMe₃).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_8): koordinovalo se 0,48 ekviv. THF.

Příklad 460

(Ar) (H)N-C(Me)=CH-C(O)-Ph [Ar = 2,6-(*i*-Pr)₂-C₆H₃]

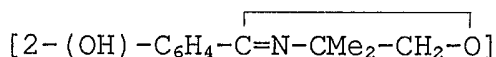
Pro přípravu této sloučeniny se použil obecný postup pro syntézu iminů a 5,17 g (31,9 mmol) 1-benzoylacetonu a 7,35 g (1,30 ekviv.) 2,6-diisopropylanilinu. Po dvou dnech se z methanolového roztoku nevytvořila žádná sraženina. Nicméně pozvolné odpařování methanolu poskytlo jednotlivé

krystaly, které se izolovaly a promyly malým množstvím dalšího methanolu. Následně použitý standardní zpracovatelský postup poskytl bílý prášek (2,56 g, 25,0% výtěžek).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,89 (d, 2, H_{aryl}), 7,38 (m, 3, H_{aryl}), 7,25 (t, 1, H_{aryl}), 7,12 (d, 1, H_{aryl}), 5,86 (s, 1, $=\text{CH}$), 3,02 (septet, 2, CHMe_2), 1,71 (s, 3, $\text{N}-\text{C}(\text{Me})$), 1,17 a 1,11 (d, 6 každý, CHMeMe'); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 188,4 ($\text{C}(\text{O})$), 165,0 ($\text{N}-\text{C}(\text{Me})$), 146,2 (Ar: C_o), 140,0 a 133,5 (Ph: C_{ipso} ; Ar: C_{ipso}), 130,8 a 128,3 (Ar: C_p ; Ph: C_p), 128,1, 127,1 a 123,5 (Ph: C_o , C_m ; Ar: C_m), 92,1 ($\text{C}(\text{Me})=\text{CH}$), 28,5 (CHMe_2), 24,6 a 22,7 (CHMeMe'), 19,7 ($\text{N}-\text{C}(\text{Me})$).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_6$): koordinovalo se 0,66 ekviv. THF.

Příklad 461



200ml Baňka s bočním ramenem se naplnila 5,0 g (42 mmol, 1,0 ekviv.) 2-hydroxybenzonitrilu, 5,6 g (63 mmol, 1,5 ekviv.) 2-amino-2-methylpropanolu, 0,29 g (2,1 mmol, 0,05 ekviv.) chloridu zinečnatého a 90 ml chlorobenzenu. Reakční směs se vařila 24 hodin pod zpětným chladičem, pod dusíkovou atmosférou. Po uplynutí této doby se baňka ochladila na pokojovou teplotu a většina těkavých materiálů se odstranila pomocí rotační odparky. Výsledný zbytek se rozpustil přibližně ve 100 ml dichloromethanu, převedl do dělicí nálevky a promyl 3 x 50 ml vody. Sloučené vodné průplachy se zpětně extrahovaly přibližně 30 ml

dichloromethanu a sloučené dichloromethanové extrakty se následně vysušily nad bezvodým síranem sodným, přefiltrovaly a po odpaření poskytly hnědý olej, který se purifikoval mžikovou chromatografií (SiO_2 , eluční soustava hexany:EtOAc 5:1) a poskytl 6,3 g (78% výtěžek) požadovaného produktu.

^1H NMR (CDCl_3) δ 12,2 (br s, 1, OH), 7,6 (m, 1 H_{aryl}), 7,4 (m, 1, H_{aryl}), 7,06 (m, 1, H_{aryl}), 6,92 (m, 1, H_{aryl}), 4,14 (s, 2, CH_2), 1,44 (s, 6, CMe_2).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_8$): koordinovalo se 0,20 ekviv. THF.

Příklad 462

(4-Me- C_6H_4 - $\text{N}=\text{P}(\text{Ph})_2$ - CH_2 -($\text{Ph})_2\text{P}=\text{N}$ - C_6H_4 -4-Me)

Viz *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 1990, 47, 401. 100ml Tříhrdlá baňka s kulatým dnem se spojila s chladičem, přívodem dusíku a nálevkou. Do baňky se zavedlo 2,64 g (6,87 mmol) bis(difenylfosfino)methanu (DPPM) rozpuštěného v 17 ml benzenu. Nálevka se naplnila 1,86 g (14,0 mmol) 4-Me- C_6H_4 - N_3 (přípraveného z *p*-toluidinhydrochloridu, dusitanu sodného a azidu sodného, viz Ugi I.; Perlinger H.; Behringer L. *Chemische Berichte* 1958, 91, 2330) rozpuštěného přibližně v 7 až 10 ml benzenu. Roztok DPPM se ohřál na 60°C a arylazidový roztok se postupně přidal do reakční směsi. Současně s přidáváním arylazidového roztoku se vyvíjel dusík. Po přidání celého objemu se reakční směs udržovala další 4 hodiny při 60°C. Potom se rozpouštědlo odstranilo ve vakuu a shromážděná pevná látka se promyla

2 x 15 ml hexanu a vysušila ve vakuu. Výtěžek činil 3,75 g (92%).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,72 (m, 8, PPh_2 : H_o), 7,41 (t, 4, PPh_2 : H_p), 7,29 (t, 3, PPh_2 : H_m), 6,83 (d, 4, NAr : H_m), 6,52 (d, 4, NAr : H_o), 3,68 (t, 2, $J_{\text{HP}} = 14,2$, PCH_2P), 2,21 (s, 6, NAr : Me).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR ($\text{THF}-d_8$): koordinovalo se 0,39 ekviv. THF.

Příklad 463



100ml Tříhrdlá baňka s kulatým dnem se spojila s chladičem, přívodem dusíku a nálevkou. Do baňky se zavedly 3,0 g (7,80 mmol) bis(difenylfosfino)methanu (DPPM) rozpuštěného ve 20 ml toluenu. Nálevka se naplnila 2,11 g (15,8 mmol) 2-Me-C₆H₄-N₃ (připraveného z o-toluidinhydrochloridu, dusitanu sodného a azidu sodného) rozpuštěného přibližně ve 12 ml toluenu. DPPM roztok se ohřál na 60°C a arylazidový roztok se postupně přidal do reakční směsi. Současně s přidáváním arylazidového roztoku se vyvíjel dusík. Po přidání celého objemu se reakční směs udržovala další 4 hodiny při 60°C. Rozpouštědlo se potom odstranilo ve vakuu a shromážděná pevná látka se rekrystalizovala ze směsi diethyletheru a hexanu. Výtěžek činil 2,70 g (58%).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7,68 (m, 8, PPh_2 : H_o), 7,38 (t, 4, PPh_2 : H_p), 7,25 (t, 8, PPh_2 : H_m), 7,09 (d, 2, NAr : H_m'), 6,76 (t, 2, NAr : H_m), 6,23 (t, 2, NAr : H_p), 6,23 (d, 2, NAr : H_o), 3,87 (t, 2, $J_{\text{HP}} = 13,5$, PCH_2P), 2,29 (s, 6, NAr : Me).

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše uvedeného obecného postupu. ^1H NMR (THF- d_8): koordinovalo se 0,59 ekviv. THF.

Příklad 464

Lithium-5-methyl-2-thiofenkarboxylát

Sodná sůl se syntetizovala z komerčně dostupné kyseliny 5-methyl-2-thiofenkarboxylové za použití výše popsaného obecného postupu a za účelem zlepšení rozpustnosti produktu se kationt se nahradil přebytkem chloridu lithného. ^1H NMR (THF- d_8): koordinovalo se 0,25 ekviv. THF.

Příklad 465

$\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SLi}$

100ml Schlenkova baňka se naplnila 1,28 g (6,28 mmol) PCy_2Li (připraveného z PCy_2H a $n\text{-BuLi}$) rozpuštěným ve 20 ml THF. Baňka se ochladila na -78°C a do roztoku lithné soli se vakuově převedl propylensulfid (520 ml, 7,01 mmol). Reakční směs se 45 minut udržovala při teplotě -78°C . Lázeň suchého ledu a acetonu se po uplynutí této doby odstranila a nažloutlý roztok se nechal ohřát na pokojovou teplotu. Po dalších 20 minutách se ve vakuu odstranilo rozpouštědlo. Pevná látka se třikrát promyla 30 ml hexanu a vysušila ve vakuu. Výtěžek činil 1,37 g (78%).

^1H NMR (THF- d_8 , 300 MHz, 23°C) δ 2,80 (m, 1, CH), 1,31 (d, 3, $J = 6$ Hz, CH_3), 1-2 (m, 24, Cy_2 , PCH_2); ^{31}P NMR: δ -7,6.

Příklad 466

Nátrium-2,3,5,6-tetrachloro-4-pyridinethiolát

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše popsaného obecného postupu z komerčně dostupného 2,3,5,6-tetrachloro-4-pyridinethiolu.

Příklad 467

Nátrium-2,5-dimethylpyrrol

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše popsaného obecného postupu z komerčně dostupného 2,5-dimethylpyrrolu.

^1H NMR (THF- d_6): nekoordinovalo žádný THF.

Příklad 468

Nátrium-2,6-dibromo-4-methylanilid

Sodná sůl se syntetizovala pomocí výše popsaného obecného postupu z komerčně dostupného 2,6-dibromo-4-methylanilinu. ^1H NMR (THF- d_6): koordinovalo se 0,5 ekviv. THF.

Příklady 469-498

Komplexy **21** až **49** se syntetizovaly za použití obecného postupu pro syntézy allylových iniciátorů (viz výše pod Příklady 17 až 40).

Příklad 469Komplex **21a**

Dva ekvivalenty (2,77 g, 6,45 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (1,53 g, 3,22 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 2,94 g (87,4% výtěžek) žlutého prášku.

^1H NMR (C_6D_6) δ 7,39 (d, 1, Ar' : H), 7,29 (d, 1, Ar' : H), 7,0–6,9 (m, 3, Ar: H), 4,00 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 3,57 a 2,86 (septet, 1 každý, CHMe_2 a $\text{C}'\text{HMe}_2$), 3,25 (s, 3, OMe), 2,86 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,92 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,47 (s, 3, $\text{N}=\text{CMe}$), 1,34, 1,18, 0,89 a 0,79 (d, 3 každý, CHMeMe' a $\text{C}'\text{HMeMe}'$), 1,12 (s, 1 každý, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$).

Příklad 470Komplex **21b**

Dva ekvivalenty (720 mg, 1,68 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (225 mg, 0,834 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = H_2CCHCH_2) a poskytly 599 mg (77,6% výtěžek) žlutého prášku.

^1H NMR (C_6D_6) δ 7,39 (d, 1, Ar' : H), 7,35 (d, 1, Ar' : H), 7,13–7,00 (m, 3, Ar: H), 5,78 (m, 1, $\text{H}_2\text{CCHC}'\text{H}_2$), 3,66 a 3,07 (m, 1 každý, CHMe_2 a $\text{C}'\text{HMe}_2$), 3,21, 2,64, 1,44 a 1,11 (d, 1 každý, $\text{HH}'\text{CCHC}'\text{HH}'$), 1,99 (s, 3, $\text{N}=\text{CMe}$), 1,31, 1,26, 1,07 a 0,99 (d, 3 každý, CHMeMe' a $\text{C}'\text{HMeMe}'$); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 168,7 ($\text{N}=\text{CMe}$), 159,5, 150,0, 137,7, 137,0, 131,8, 128,7, 127,9, 125,9, 123,8, 123,3, 120,9, 117,1, 113,1 (Ar:

$C_o, C_o', C_m, C_m', C_p, Ar': C_o, C_o', C_m, C_m', C_p, H_2CCHCH_2),$
 59,4 a 52,8 ($H_2CCHC'H_2$), 28,3 a 27,8 ($CHMe_2, C'HMe_2$), 24,1,
 23,64, 23,54 a 23,4 ($CHMeMe'$ a $C'HMeMe'$), 20,3 ($N=CMe$).

Příklad 471

Komplex 22a

Dva ekvivalenty (809 mg, 2,14 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (508 mg, 1,07 mmol) $[(allyl)Ni(\mu-Br)]_2$ (allyl = $H_2CC(CO_2Me)CH_2$) a poskytly 792 mg (79,6% výtěžek) žlutého prášku.

^1H NMR (C_6D_6) δ 7,57 (d, 1, $Ar': H$), 7,30 (d, 1, $Ar': H$), 7,0-6,9 (m, 3, $Ar: H$), 4,10 (m, 1, $HH'CC(CO_2Me)C'HH'$), 3,38 (s, 3, OMe), 2,69 (s, 1, $HH'CC(CO_2Me)C'HH'$), 2,02 a 2,12 (s, 3, $Ar: Me, Me'$), 1,89 (m, 1, $HH'CC(CO_2Me)C'HH'$), 1,45 (s, 3, $N=CMe$), 1,35 (s, 1, $HH'CC(CO_2Me)C'HH'$).

Příklad 472

Komplex 23a

Dva ekvivalenty (1,56 g, 4,20 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (1,00 g, 2,10 mmol) $[(allyl)Ni(\mu-Br)]_2$ (allyl = $H_2CC(CO_2Me)CH_2$) a poskytly 1,35 g (65,3% výtěžek) žlutého prášku. Podle ^1H NMR spektra jsou přítomny dva isomery (*t*-butylová skupina je ke skupině CO_2Me umístěna v poloze *syn* a *anti*) v poměru 1:1.

^1H NMR (C_6D_6) δ 7,6-6,5 (m, 8, H_{aryl}), 4,16 a 4,01 (s, 1 každý, $HH'CC(CO_2Me)C'HH'$ každého isomeru), 3,42 a 3,42 (s,

3 každý, OMe každého isomeru), 2,82 a 2,74 (s, 1 každý, HH'CC(CO₂Me)C'HH' každého isomeru), 2,22 a 2,02 (s, 1, každý, HH'CC(CO₂Me)C'HH' každého isomeru), 1,63 a 1,56 (s, 3 každý, N=CMe každého isomeru), 1,56 a 1,38 (s, 9 každý, CMe₃ každého isomeru), 1,54 a 1,36 (s, 1 každý, HH'CC(CO₂Me)C'HH' každého isomeru).

Příklad 473

Komplex 24a

Dva ekvivalenty (1,10 g, 2,15 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (512 mg, 1,08 mmol) [(allyl)Ni(μ-Br)]₂ (allyl = H₂CC(CO₂Me)CH₂) a poskytly 635 mg (49,5% výtěžek) žlutého prášku.

¹H NMR (C₆D₆) δ 7,72 (s, 1, N=CH), 7,70 (d, 1, Ar': H), 7,20–7,08 (m, 4, Ar: H, Ar': H), 3,90 (d, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 3,80 (s, 3, OMe), 3,73 a 2,92 (septet, 1 každý, CHMe₂ a C' HMe₂), 2,99 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 2,03 (m, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 1,56 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 1,30, 1,22, 1,08 a 0,93 (d, 3 každý, CHMeMe' a C' HMeMe').

Příklad 474

Komplex 25a

Dva ekvivalenty (3,25 g, 6,31 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (1,50 g, 3,16 mmol) [(allyl)Ni(μ-Br)]₂ (allyl = H₂CC(CO₂Me)CH₂) a

poskytly 3,49 g (90,6% výtěžek) žlutého prášku. ^1H NMR bylo čisté a odpovídalo požadovanému produktu.

Příklad 475

Komplex 26a

Dva ekvivalenty (2,01 g, 4,20 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (1,00 g, 2,10 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 1,51 g (64,9% výtěžek) zlato-hnědého prášku. ^1H NMR (C_6D_6) δ 7,64 (s, 1, Ar': H), 7,25 (s, 1, Ar': H), 6,70 (, 3, Ar: H), 3,85 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 3,15 (s, 3, OMe), 2,44 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,97 a 1,85 (s, 3 každý, Ar: Me, Me'), 1,60 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,20 (s, 3, $\text{N}=\text{CMe}$), 1,11 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$); ^{13}C NMR (C_6D_6 , zvolené rezonance) δ 59,5, 52,7 a 51,3 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{H}_2$), 19,0, 18,6 a 18,0 ($\text{N}=\text{CMe}$, Ar: Me, Me').

Příklad 476

Komplex 27a

Dva ekvivalenty (951 mg, 2,13 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (505 mg, 1,06 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 851 mg (68,6% výtěžek) žlutého prášku. ^1H NMR spektrum v C_6D_6 bylo čisté a odpovídalo požadovanému produktu. Produkt existoval ve formě směsi dvou isomerů v poměru 1:1 (*t*-butylová skupina byla ke skupině CO_2Me umístěna v poloze *syn* nebo *anti*).

Příklad 477Komplex **28a**

Dva ekvivalenty (983 mg, 2,14 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (509 mg, 1,07 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 1,02 g (90,9% výtěžek) zeleného prášku. ^1H NMR spektrum v C_6D_6 bylo široké, ale odpovídalo požadovanému produktu. Produkt existoval ve formě směsi dvou isomerů, v poměru přibližně 1:1 (t-butylová skupina byla ke skupině CO_2Me umístěna v poloze *syn* nebo *anti*).

Příklad 478Komplex **29a**

Dva ekvivalenty (550 mg, 1,59 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (308 mg, 0,647 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 478 mg (64,3% výtěžek) tmavě hnědého prášku.

Příklad 479Komplex **30a**

Dva ekvivalenty (478 mg, 1,27 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (303 mg, 0,637 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 375 mg (61,4% výtěžek) tmavě hnědého prášku.

Příklad 480Komplex **31a**

Dva ekvivalenty (1,04 g, 2,10 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (500 mg, 1,05 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 948 mg (81,1% výtěžek) zeleno-žlutého prášku.

^1H NMR (THF- d_8) δ 7,85, 7,34, 7,14, 7,12, 6,63 a 6,43 (N=CH, H_{aryl} , CHPh_2); 3,72 (s, 3, OMe), 3,80, 2,78, 2,78 a 1,48 (s, 1 každý, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,37 a 1,18 (CMe_3 , $\text{C}'\text{Me}_3$); ^{13}C NMR (THF = d_8) δ 166,9 (N=CH), 167,1, 166,9, 164,1, 142,3, 142,0, 140,9, 135,8, 130,3, 130,0, 129,4, 129,3, 129,27, 128,3, 118,3, 110,4 (C_{aryl} a $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$), 81,0 (CHPh_2), 59,1 a 45,8 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$), 52,6 (OMe), 35,9 a 34,3 (CMe_3 , $\text{C}'\text{Me}_3$), 31,7 a 29,7 (CMe_3 , $\text{C}'\text{Me}_3$).

Příklad 481Komplex **32a**

Dva ekvivalenty (923 mg, 2,15 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (512 mg, 1,08 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 907 mg (81,1% výtěžek) hnědo-oranžového prášku.

Příklad 482

Komplex 33a

Dva ekvivalenty (891 mg, 2,11 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (502 mg, 1,06 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 940 mg (89,1% výtěžek) zlatého prášku. Dva hlavní isomery jsou přítomny v poměru 1,18:1. Rovněž je přítomno velmi malé množství třetího produktu neboli isomeru. ^1H NMR přiřazuje dvěma hlavním isomerům následující hodnoty.

^1H NMR (CDCl_3) δ 8,30 a 8,25 (d, 1 každý, Ar' : H každého isomeru), 7,48 a 7,32 (d, 1, každý, Ar' : H každého isomeru), 6,94 a 6,78 (s, 1 každý, $\text{N}=\text{CH}$ každého isomeru), 7,05 (m, 2, H_{aryl}), 6,83 (m, 1, H_{aryl}), 6,80 (m, 3, H_{aryl}), 6,58 (d, 1, H_{aryl}), 6,45 (m, 1, H_{aryl}), 3,90 a 3,73 (m, 1 každý, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$ každého isomeru), 3,18 a 3,09 (s, OMe každého isomeru), 2,43 a 2,41 (s, 1 každý, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$ každého isomeru), 2,26 a 2,08 (m, 1 každý, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$ každého isomeru), 1,30 a 1,17 (s, 1 každý, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$ každého isomeru), 1,18 a 1,03 (s, 9 každý, CMe_3 každého isomeru).

Příklad 483

Komplex 34a

Dva ekvivalenty (719 mg, 1,95 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (464 mg, 0,977 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 928 mg (96,6% výtěžek) žlutého prášku. ^1H NMR spektrum naznačilo přítomnost dvou isomerů (Cl skupina je

umístěna vzhledem k CO₂Me skupině v poloze syn a anti) v poměru 2,5 ku 1.

Hlavní isomer: ¹H NMR (C₆D₆) δ 8,50 (d, 1, Ar': H), 7,52 (d, 1, Ar': H), 7,10 (d, 1, Ar: H), 6,75 (t, 1, Ar: H), 6,72 (s, 1, N=CH), 6,70 (d, 1, Ar: H), 4,02 (d, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 3,28 (s, 3 OMe), 2,60 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 2,18 (d, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 1,99 (s, 3, Ar: Me), 1,63 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH');

minoritní isomer: ¹H NMR (C₆D₆) δ 8,50 (d, 1, Ar': H), 7,53 (d, 1, Ar': H), 7,06 (d, 1, Ar: H), 6,8-6,7 (m, 3, N=CH, Ar: H), 4,10 (d, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 3,39 (s, 3, OMe), 2,57 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 2,19 (d, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 1,98 (s, 3, Ar: Me), 1,35 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH').

Příklad 484

Komplex 35a

Dva ekvivalenty (765 mg, 2,11 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (500 mg, 1,05 mmol) [(allyl)Ni(μ-Br)]₂ (allyl = H₂CC(CO₂Me)CH₂) a poskytly 890 mg (84,7% výtěžek) červeného prášku.

Příklad 485

Komplex 36a

Dva ekvivalenty (1,22 g, 2,10 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (500 mg,

1,05 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 1,18 g (81,7% výtěžek) žlutého prášku.

^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 8,03 (d, 1, Ar': H), 7,70 (s, 1, N=CH), 7,36 (d, 1, Ar': H), 7,20-7,07 (m, 3, Ar: H), 3,88 (m, 1, $\text{HH}'\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 3,78 (s, 3, OMe), 3,71 (septet, 1, CHMe_2), 2,97 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 2,90 (septet, 1, $\text{C}'\text{HMe}_2$), 1,96 (m, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,57 (s, 1, $\text{HH}'\text{'CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,28, 1,20, 1,04 a 0,90 (d, 3 každý, CHMeMe' , $\text{C}'\text{HMeMe}'$); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ 166,8 (N=CH), 167,9, 164,6, 153,2, 151,6, 144,4, 141,4, 140,6, 128,4, 125,3, 125,2, 121,1, 114,2, 98,2 a 75,2 (Ar: C_o , C_o' , C_m , C_m' , C_p ; Ar': C_o , C_o' , C_m , C_m' , C_p ; $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{H}_2$), 62,7, 54,5 a 50,2 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{H}_2$), 30,2 a 29,8 (CHMe_2 , $\text{C}'\text{HMe}_2$), 26,7, 26,5, 24,2 a 23,7 (CHMeMe' , $\text{C}'\text{HMeMe}'$).

Příklad 486

Komplex 37a

Dva ekvivalenty (771 mg, 2,12 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (504 mg, 1,06 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 992 mg (93,9% výtěžek) zeleného prášku.

^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 8,25 (s, 1, N=CH), 7,18 (m, 3, Ar: H), 6,02 (d, 2, Ar': H), 5,68 (d, 2, Ar': H), 3,90 (septet, 1, CHMe_2), 3,84, 3,78 a 3,71 (s, 3 každý, Ar: OMe a OMe'; CO_2Me), 3,65 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 3,03 (septet, 1, $\text{C}'\text{HMe}_2$), 2,80 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,88 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,46 (s, 1, $\text{HH}'\text{'CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 1,36, 1,28, 1,14 a 0,99 (d, 3 každý, CHMeMe' , $\text{C}'\text{HMeMe}'$).

Příklad 487Komplex **38a**

Dva ekvivalenty (1,04 g, 2,12 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (503 mg, 1,06 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 1,10 g (89,3% výtěžek) zeleno-žlutého prášku.

^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 8,65 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 7,84 (d, 1, $\text{Ar}'\text{: H}$), 7,77 (d, 1, $\text{Ar}'\text{: H}$), 7,68 (t, 1, $\text{Ar}'\text{: H}$), 7,48 (m, 2, $\text{Ar}\text{: H}$), 7,44 (t, 1, $\text{Ar}'\text{: H}$), 7,27 (t, 1, $\text{Ar}'\text{: H}$), 7,07 (d, 1, $\text{Ar}'\text{: H}$), 3,86 (s, 3, OMe), 3,80, 2,84, 2,05 a 1,91 (s, 1 každý, $(\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}')$).

Příklad 488Komplex **39a**

Dva ekvivalenty (614 mg, 2,10 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (500 mg, 1,05 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 683 mg (77,6% výtěžek) zeleno-žlutého prášku.

^1H NMR (C_6D_6) δ 9,17 (s, 1, $\text{N}=\text{CH}$), 8,39 (d, 1 H_{aryl}), 7,62 (d, 1, H_{aryl}), 7,52 (d, 1, H_{aryl}), 7,52 (d, 1, H_{aryl}), 7,44 (d, 1, H_{aryl}), 7,24 (t, 1, H_{aryl}), 7,18 (t, 1, H_{aryl}), 7,11 (d, 1, H_{aryl}), 6,75 (dd, 1, H_{aryl}), 4,19 (br s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 3,43 (s, 3, OMe), 2,67 (br s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 2,32 (br s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 2,24 (s, 3, $\text{Ar}\text{: Me}$), 1,65 (br s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$).

Příklad 489

Komplex 40a

Dva ekvivalenty (765 mg, 2,12 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (505 mg, 1,06 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 925 mg (95,1% výtěžek) zeleného prášku. Analýza prokázala přítomnost tří isomerů neboli produktů v poměru 1,35 ku 1,02 ku 1,00.

^1H NMR (CDCl_3 , pouze zvolené rezonance) δ 8,84, 8,72 a 8,20 (N=CH tři produktů) 3,29 (OMe tři produktů -- všechny překryvy), 1,81, 1,45 a 1,25 (CMe₃ tři produktů).

Příklad 490

Komplex 41a

Dva ekvivalenty (867 mg, 2,22 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (527 mg, 1,11 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 782 mg (77,1% výtěžek) zlato-hnědého prášku.

^1H NMR (C_6D_6) δ 8,08 (d, 2, Ph: C_o), 7,27 (m, 6, Ph: C_m, C_p, Ar: C_m, C_p), 6,01 (s, 1, PhCCHCMe), 4,23 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 4,03 (septet, 1, CHMe₂), 3,45 (s, 3, OMe), 3,33 (septet, 1, C'HMe₂), 3,04 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)CHH'), 2,18 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 1,69 (s, 3, CMeNAr), 1,38 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)C'HH'), 1,54, 1,41, 1,29 a 1,18 (d, 3 každý, CHMeMe' a C'HMeMe').

Příklad 491

Komplex 42a

Dva ekvivalenty (495 mg, 2,17 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (516 mg, 1,09 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 434 mg (57,4% výtěžek) žlutý prášek.

^1H NMR (C_6D_6) δ 7,82 (d, 1, H_{aryl}), 7,20 (d, 1, H_{aryl}), 7,10 (t, 1, H_{aryl}), 6,47 (t, 1, H_{aryl}), 4,10 (s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 3,27 (s, 3, OMe), 3,27 (s, 2, OCH_2 , překryvy s OMe), 3,02, 2,73 a 1,11 (s, 1 každý, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 0,81 a 0,73 (s, 3 každý, CMeMe').

Příklad 492

Komplex 43a

Dva ekvivalenty (586 mg, 0,909 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (216 mg, 0,455 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 506 mg (74,1% výtěžek) temně červeného prášku.

^1H NMR ($\text{THF-}d_8$) δ 7,50 (m, 8, PPh: H_o), 7,20 (t, 4, PPh: H_p), 7,10 (t, 8, PPh: H_m), 6,65 (d, 4, NAr: H_m), 6,59 (d, 4, NAr: H_o), 3,52 (s, 3, OMe), 2,77 (s, 2, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 2,03 (s, 6, NAr: Me), 2,03 nebo 1,81 (m, 1, PCHP), 1,72 (s, 2, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$); ^{13}C NMR ($\text{THF-}d_8$, pouze zvolené rezonance) δ 50,9 a 47,9 ($\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$), 19,5 (NAr: Me), 12,0 (t, $J_{\text{CP}} = 109$ Hz, PCHP).

Příklad 493

Komplex 44a

Dva ekvivalenty (343 mg, 0,520 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (124 mg, 0,260 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 128 mg (32,8% výtěžek) oranžového prášku. ^1H NMR spektrum odpovídá přítomnosti jednoho hlavního symetrického isomeru; část ligandu je rovněž přítomna společně s určitými nečistotami a je zde možnost přítomnosti dalších isomerů. (Tři možné isomery zahrnují isomer s oběma methylovými skupinami v *anti* poloze k CO_2Me skupině, isomer s oběma methylovými skupinami v *syn* poloze k CO_2Me skupině, isomer s jednou methylovou skupinou v *anti* poloze a isomer s jednou methylovou skupinou v *syn* poloze k CO_2Me skupině). Nearomatické rezonance hlavního symetrického isomeru jsou následující: ^1H NMR ($\text{THF}-d_8$) δ 3,60 (s, 3, OMe), 2,77 (s, 2, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$), 3,47 nebo 2,01 (m, 1, PCHP), 1,88 (s, 6, Ar: Me), 1,75 (s, 2, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CHH}'$).

Příklad 494

Komplex 45a

Dva ekvivalenty (349 mg, 2,10 mmol) lithné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (500 mg, 1,05 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 255 mg (40,7% výtěžek) hnědo-žlutého prášku.

^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$) δ 6,02 (s, 1, thiofen: H), 5,23 (s, 1, thiofen: H), 3,78 br s, 1, $\text{HH}'\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}'\text{HH}'$), 3,40 a 3,38

(s, 3 každý, thiofen: Me a CO₂Me), 2,41 (s, 2, HH'CC(CO₂Me)CHH'), 2,02 (s, 1, HH'CC(CO₂Me)CHH').

Příklad 495

Komplex 46a

Dva ekvivalenty (587 mg, 2,11 mmol) lithné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (501 mg, 1,05 mmol) [(allyl)Ni(μ-Br)]₂ (allyl = H₂CC(CO₂Me)CH₂) a poskytly 765 mg (84,5% výtěžek) oranžového prášku. ¹H NMR spektrum v C₆D₆ je komplexní. Jsou zde přítomny píky odpovídající dvěma různým isomerům produktu.

Příklad 496

Komplex 47a

Dva ekvivalenty (607 mg, 2,24 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (303 mg, 1,12 mmol) [(allyl)Ni(μ-Br)]₂ (allyl = H₂CCHCH₂) a poskytly 482 mg (61,8% výtěžek) červeného prášku.

Příklad 497

Komplex 48a

Dva ekvivalenty (149 mg, 1,27 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (302 mg, 0,635 mmol) [(allyl)Ni(μ-Br)]₂ (allyl = H₂CC(CO₂Me)CH₂) a poskytly 146 mg (45,7% výtěžek) červeného prášku.

Příklad 498

Komplex 49a

Dva ekvivalenty (700 mg, 2,17 mmol) sodné soli ligandu se uvedly do reakce s jedním ekvivalentem (515 mg, 1,08 mmol) $[(\text{allyl})\text{Ni}(\mu\text{-Br})]_2$ (allyl = $\text{H}_2\text{CC}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2$) a poskytly 779 mg (685,2% výtěžek) oranžového prášku. ^1H NMR spektrum v $\text{THF-}d_8$ je komplexní.

Příklad 499-503

Následující komplexy byly syntetizovány smísením protonované formy hydroxy-iminového ligandu s bází (např. pyridinem, lutidinem, acetonitrilem atd.) v diethyletherovém roztoku a ochlazením tohoto roztoku na -35°C . Ochlazený diethyletherový roztok se následně přidal do vychlazené baňky obsahující $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$. [Pro přípravu $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ viz: Kaschube, W.; Porschke, K. R.; Wilke, G. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 525-532.] Reakční směs se míchala přibližně 4 hodiny. Roztok se potom přefiltroval přes fritu se suchým Celite. Po odstranění rozpouštědla se produkt vysušil ve vakuu.

Příklad 499

Komplex 50

Jeden ekvivalent $[2-(\text{OH})-3,5\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-C}(\text{Me})=\text{NAr}]$ (Ar = $2,6-(i\text{-Pr})_2\text{-C}_6\text{H}_3$) (356 mg, 0,976 mmol) se uvedl do

reakce s (tmeda)NiMe₂ (200 mg, 0,976 mmol) a pyridinem (772 mg, 9,76 mmolu) a poskytl oranžovo-červený prášek.

¹H NMR (C₆D₆) δ 8,66 (d, 2, Py: H_o), 7,50 (d, 1, Ar': H), 7,31 (d, 1, Ar': H), 7,09 (m, 3, Ar: H), 6,63 (t, 1, Py: H_p), 6,29 (t, 1, Py: H_m), 3,98 (septet, 2, CHMe₂), 1,68 (d, 6, CHMeMe'), 1,51 (s, 3, N=CMe), 1,04 (d, 6, CHMeMe'), -0,92 (s, 3, NiMe).

Příklad 500

Komplex 51

Jeden ekvivalent [2-(OH)-3,5-Cl₂-C₆H₂-C(Me)=NAr (Ar = 2,6-(*i*-Pr)₂-C₆H₃] (88,8 mg, 0,244 mmol) se uvedl do reakce s (tmeda)NiMe₂ (50 mg, 0,244 mmol) a lutidinem (26,2 mg, 0,244 mmolu) a poskytl oranžový prášek.

¹H NMR (C₆D₆) δ 7,35 (d, 1, Ar': H), 7,28 (d, 1, Ar': H), 7,01 (s, 3, Ar: H), 6,64 (t, 1, lutidin: H_p), 6,28 (d, 2, lutidin: H_m), 3,91 (septet, 2, CHMe₂), 3,72 (s, 6, lutidin: Me), 1,52 (d, 6, CHMeMe'), 1,46 (s, 3, N=CMe), 0,98 (d, 6, CHMeMe'), -1,42 (s, 3, NiMe).

Příklad 501

Komplex 52

Jeden ekvivalent [2-(OH)-3,5-Cl₂-C₆H₂-C(Me)=NAr (Ar = 2,6-(*i*-Pr)₂-C₆H₃] (370 mg, 1,02 mmol) se uvedl do reakce s (tmeda)NiMe₂ (209 mg, 1,02 mmol) a acetonitrilem (10 ml) a poskytl žluto-oranžový prášek.

^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7,23 (d, 1, Ar' : H), 7,10 (t, 1, Ar : H_p), 7,04 (d, 2, Ar : H_m), 6,95 (d, 1, Ar : H), 4,34 (septet, 2, CHMe_2), 1,89 (s, 3, $\text{N}=\text{CMe}$), 1,70 (s, 3, $\text{NC}\equiv\text{Me}$), 1,33 (d, 6, CHMeMe'), 1,15 (d, 6, CHMeMe'), 0,80 (s, 3, NiMe).

Příklad 502

Komplex 53

Jeden ekvivalent $[2-(\text{OH})-3,5-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{NAr}]$ ($\text{Ar} = 2,6-(i\text{-Pr})_2-\text{C}_6\text{H}_3$) (88,8 mg, 0,244 mmol) se uvedl do reakce s $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ (50 mg, 0,244 mmol) a *p*-tolunitrilem (28,6 mg, 0,244 mmol) a poskytl hnědý prášek.

^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 7,74 (d, 2, nitril: H), 7,23 (d, 1, Ar' : H), 7,21 (d, 2, nitril: H), 7,10 (t, 1, Ar : H_p), 7,04 (d, 1, Ar : H_m), 6,95 (d, 1, Ar' : H), 4,34 (septet, 2, CHMe_2), 2,33 (s, 3, nitril: Me), 1,70 (s, 3, $\text{N}=\text{CMe}$), 1,33 (d, 6, CHMeMe'), 1,15 (d, 6, CHMeMe'), 0,80 (s, 3, NiMe).

Příklad 503

Komplex 54

Jeden ekvivalent $[2-(\text{OH})-3,5-\text{Br}_2-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{NAr}]$ ($\text{Ar} = 2,6-(i\text{-Pr})_2-\text{C}_6\text{H}_3$) (111 mg, 0,244 mmol) se uvedl do reakce s $(\text{tmeda})\text{NiMe}_2$ (50 mg, 0,244 mmol) a piridinem (200 mg) a poskytl žluto-oranžový prášek.

^1H NMR (C_6D_6) δ 8,77 (d, 2, Py: H_o), 7,60 (t, 1, Py: H_p), 7,52 (d, 1, Ar' : H), 7,44 (d, 1, Ar' : H), 7,13 (t, 2, Py: H_m), 7,10 (s, 3, Ar : H), 3,85 (septet, 2, CHMe_2), 1,82 (s,

3, N=CMe), 1,51 (d, 6, CHMeMe'), 1,07 (d, 6, CHMeMe'), -1,42 (s, 3, NiMe).

Příklady 504-509

Obecný způsob kopolymerace ethylenu (28 až 35 kPa) a α -olefinu z Tabulky 19

Skleněná Schlenkova baňka se v suché skříně naplnila sloučeninou niklu, Lewisovou kyselinou, rozpouštědlem, komonomerem do baňky se umístilo míchadlo. Baňka se potom opatřila uzávěrem s pryžovou přepážkou a před vyjmutím baňky ze suché skříně se uzavřel výpustní kohout. Baňka se následně fixovala k ethylenové lince, kde se vakuovala a opět naplnila ethylenem. Reakční směs se po předem stanovenou dobu míchala pod ethylenem, po uplynutí této doby se tlak ethylenu uvolnil a polymery se vysrážel přidáním reakční směsi do roztoku methanolu (přibližně 100 ml) a koncentrované kyseliny chlorovodíkové (přibližně 1 až 3 ml). Pevný polymer se následně shromáždil na fritě a propláchl methanolem. V případě amorfních polymerů se methanol z polymeru oddekantoval. Často se amorfní polymer rozpustil v hexanu a opět vysrážel v methanolu. Vysrážený polymer se přemístil do předvážené lahvičky a sušil přes noc za vakua. Na závěr se určil polymerní výtěžek a provedla se jeho charakterizace.

Pro příklad 505 se získalo následující ^{13}C NMR (TCB, 120-140°C): větvení na 1000 CH_2 ; celkem methylů (98,4), methyl (54,5), ethyl (13,1), propyl (3,2), butyl (14,4), amyl (4,9), hexyl a vyšší a konec řetězců (11,1), amyl a vyšší a konec řetězců (13,7), butyl a vyšší a konec řetězců (27,6).

Pro příklad 506 se získalo následující ^{13}C NMR (TCB, 120-140°C): větvení na 1000 CH_2 ; celkem methylů (115,4), methyl (61,5), ethyl (12,8), propyl (3,8), butyl (21,3), amyl (4,0), hexyl a vyšší a konec řetězců (14,4), amyl a vyšší a konec řetězců (16,3), butyl a vyšší a konec řetězců (37,2).

Tabulka 19

Kopolymerace ethylenu a α -olefinu při 28-35 kPa ethylenu

Př.	Slouč.	Lewisova kyselina (ekviv.)	Čas (hod)	Toluen (ml)	Komonomer (ml)	Polymer (g)
504	3a	BPh ₃ /20	32	30	1-Hexen (10)	0,633
Popis: viskózní, čirý olej.						
¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt): 198,2 celkem Me/1000 CH ₂ .						
505	6a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	24,2	30	1-Hexen (5)	7,31
Popis: houževnatá, pryžová, amorfni, světle bronzově-hnědá, pevná látka.						
¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt): 116,1 celkem Me/1000 CH ₂ .						
506	6a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	24,2	25	1-Hexen (10)	6,26
Popis: pryžová, mírně lepivá, amorfni, světle bronzově-hnědá, pevná látka.						
¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt): 129,9 celkem Me/1000 CH ₂ .						
507	6a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	24,2	20	1-Hexen (15)	4,18
Popis: lepivý, velmi viskózní olej - téměř pevná látka.						
¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt): 167,9 celkem Me/1000 CH ₂ .						
508	6a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	33,3	30	1-Okten (5)	5,65
Popis: Houževnatá, amorfni, pryžová, pevná látka.						
¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt): 112,0 celkem Me/1000 CH ₂ .						
509	9a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	27,3	30	1-Okten (5)	7,53
Popis: Lepivá, amorfni, světle bronzově-hnědá, pevná látka.						
¹ H NMR (C ₆ D ₆ , rt): 178,7 celkem Me/1000 CH ₂ .						

Příklady 510-512

Obecný postup pro homopolymerace 1-hexenu, 1-oktenu a cyklopentenu sloučeninou **6a** (Tabulka 20)

Do baňky s kulatým dnem se v suché skříně umístila sloučenina niklu, Lewisova kyselina, rozpouštědlo, monomer a míchadlo. Reakční směs se míchala po stanovenou dobu. Baňka se vyjmula ze suché skříně a do baňky se přidala voda a koncentrovaná kyselina chlorovodíková. Produkt se extrahoval toluenem a/nebo hexanem a roztok se přefiltroval přes fritu obsahující vrstvu neutrální aluminy, která je nanесena na vrstvě silikagelu. Rozpouštědlo se potom odstranilo a produkt se sušil ve vakuu.

Tabulka 20

Kopolymerace ethylenu a α -olefinu při 28-35 kPa ethylenu

Př.	Slouč.	Lewisova kyselina (ekviv.)	Čas (týdny)	Toluen (ml)	Komonomer (ml)	Polymer (g)
510	6a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	~2	5	1-Hexen (10)	0,511

Popis: viskózní olej.

$$^1\text{H NMR (C}_6\text{D}_6, \text{rt}): 152,2 \text{ celkem Me na } 1000 \text{ atomů uhlíku; DP} \sim 17,4; \\ M_n \sim 1\,460.$$

511	6a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	~2	5	1-Okten (10)	1,83
-----	-----------	--	----	---	--------------	------

Popis: Volně tekoucí mírně viskózní olej.

^1H NMR (C_6D_6 , rt): 122,8 celkem Me na 1000 atomů uhlíku; DP ~ 10,5;
 $M_n \sim 1\,180$.

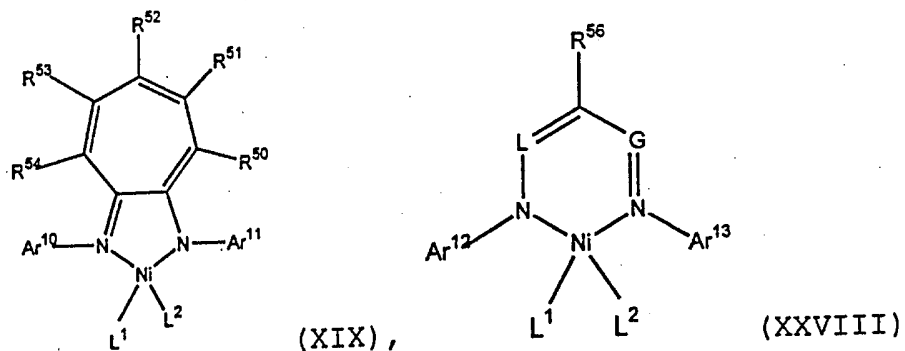
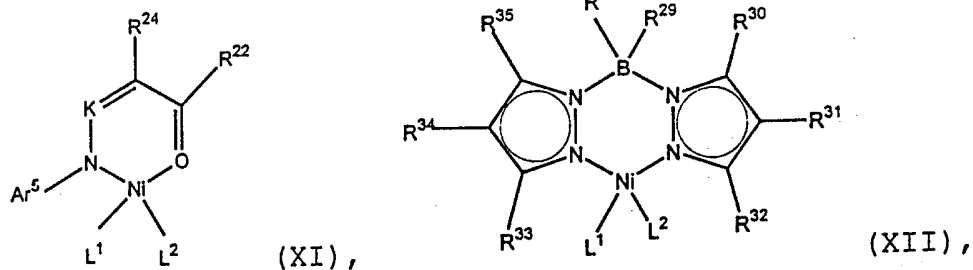
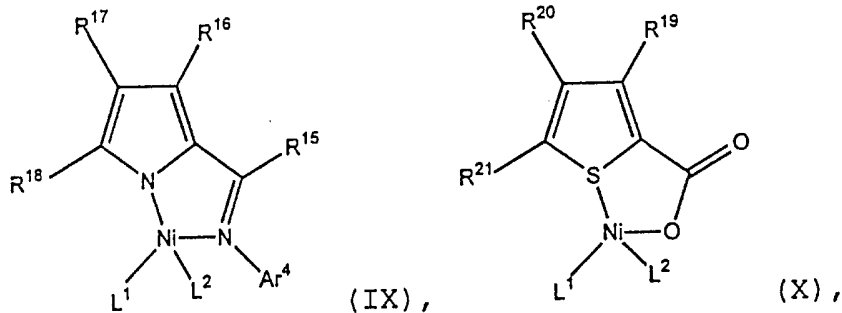
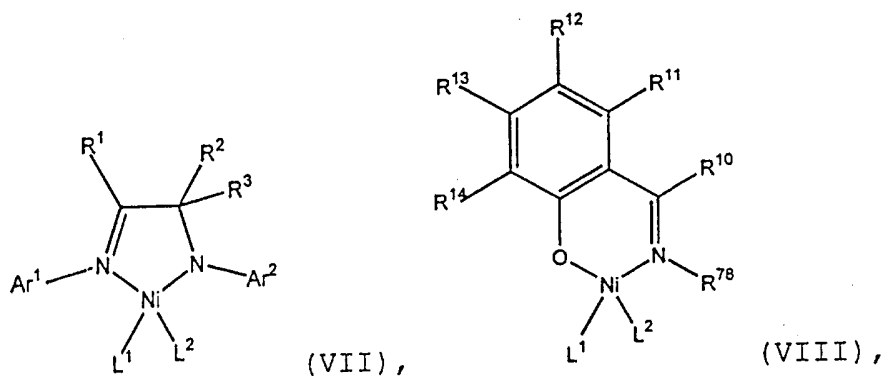
512	6a	B(C ₆ F ₅) ₃ /20	~2	5	Cyklopenten (10)	1,57
-----	-----------	--	----	---	------------------	------

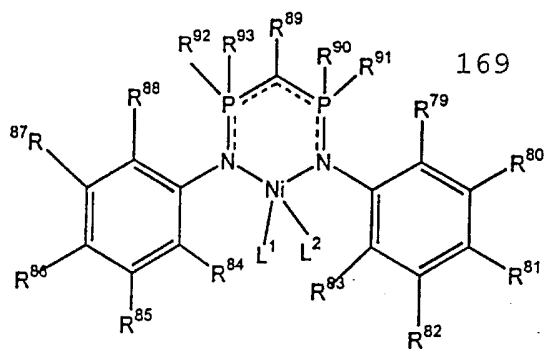
Popis: Částečně viskózní olej/ částečně pevná látka.

¹H NMR (C₆D₆) naznačuje prítomnosť polycyklopentenovej tvorby s olefinovými koncovými skupinami.

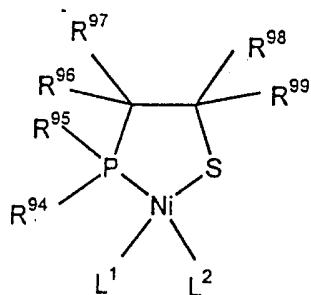
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob polymerace olefinu, zvoleného z jednoho nebo více zástupců množiny zahrnující $R^{67}CH=CH_2$, styren, norbornen nebo $H_2C=CH(CH_2)_sCO_2R^{77}$, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje uvedení $R^{67}CH=CH_2$, cyklopentenu, styrenu, norbornenu nebo $H_2C=CH(CH_2)_sCO_2R^{77}$, případně Lewisovy kyseliny a sloučeniny obecného vzorce:

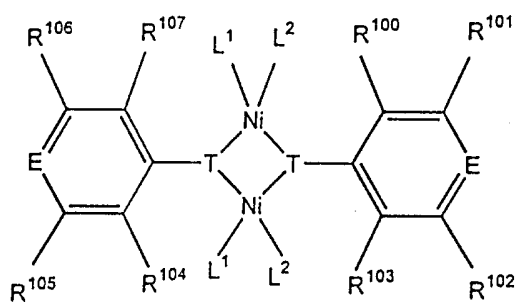




(XXXXI),

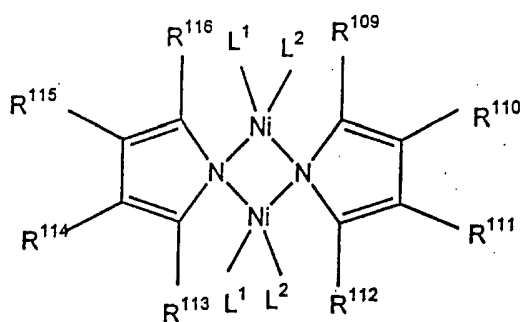


(XXXXII),



(XXXXIII)

nebo



(XXXXIV),

ve kterých

L¹ znamená neutrální jednovazný ligand, který může být nahrazen uvedeným olefinem a L² znamená monoaniontový jednovazný ligand nebo L¹ a L² společně znamenají monoaniontový dvouvazný ligand za předpokladu, že lze monoaniontový jednovazný ligand nebo monoaniontový dvouvazný ligand přidat k uvedenému olefinu;

Ar^1 , Ar^2 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^{10} , Ar^{11} , Ar^{12} a Ar^{13} znamenají každý nezávisle arylovou skupinu nebo substituovanou arylovou skupinu;

R^1 a R^2 znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 a R^2 společně tvoří kruh a R^3 znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 , R^2 a R^3 společně tvoří kruh;

R^{10} a R^{15} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{30} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{53} a R^{54} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, inertní funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dvě z těchto skupin jsou vzájemně vicinální, potom mohou tvořit kruh;

K znamená atom dusíku nebo CR^{27} ;

R^{22} znamená hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, $-SR^{117}$, $-OR^{117}$ nebo $-NR^{118}_2$, R^{24} znamená atom vodíku, funkční skupinu, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a R^{27} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a za předpokladu, že R^{22} a R^{24} nebo R^{24} a R^{27} spolu mohou tvořit kruh;

R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

každý R^{118} nezávisle znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

G a L oba znamenají atom dusíku nebo G znamená CR^{57} a L znamená CR^{55} ;

R^{55} , R^{56} a R^{57} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo libovolné dva z R^{55} , R^{56} a R^{57} společně tvoří kruh;

R^{67} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu nebo substituovanou alkylovou skupinu;

R^{77} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{78} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{87} , R^{88} a R^{89} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{90} , R^{91} , R^{92} a R^{93} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{94} a R^{95} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{96} , R^{97} , R^{98} a R^{99} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

oba T znamenají atom síry nebo aminoskupinu;

každý E znamená atom dusíku nebo CR^{108} , ve kterém R^{108} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} a R^{107} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{109} , R^{110} , R^{111} , R^{112} , R^{113} , R^{114} , R^{115} a R^{116} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

s znamená celé číslo 1 nebo vyšší; a

R^{28} a R^{29} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

a za předpokladu, že pokud je $H_2C=CH(CH_2)_sCO_2R^{77}$ přítomen, potom je rovněž přítomen $R^{67}CH=CH_2$;

do vzájemného kontaktu při teplotě přibližně $-100^\circ C$ až přibližně $+200^\circ C$.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že L^1 a L^2 společně znamenají A, přičemž A znamená π -allylovou nebo π -benzylovou skupinu.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedená teplota se pohybuje v rozmezí přibližně od 0°C do 150°C.

4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedená teplota se pohybuje v rozmezí přibližně od 25°C do 100°C.

5. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že je přítomna Lewisova kyselina.

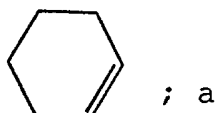
6. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že není přítomna Lewisova kyselina.

7. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že sloučeninou je sloučenina obecného vzorce VII.

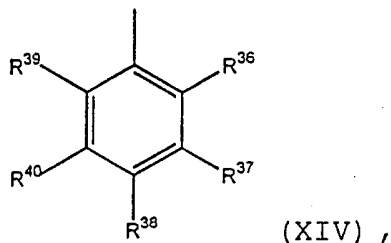
8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m , že

R^1 a R^2 oba znamenají atom vodíku;

R^3 znamená alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo R^1 , R^2 a R^3 společně znamenají



Ar^1 a Ar^2 znamenají každý nezávisle



ve kterém R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dva z R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č e n ý t í m , že R^3 znamená t-butylovou skupinu, R^1 a R^2 znamenají atom vodíku a R^{36} a R^{39} znamenají halogenoskupinu, fenylovou skupinu nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku.

10. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce VIII.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č e n ý t í m , že

R^{10} znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu;

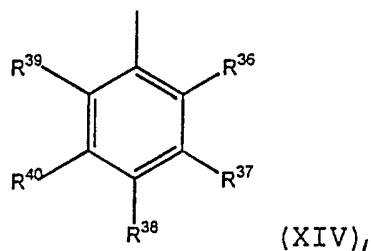
R^{78} znamená Ar^3 , kterou je arylová skupina nebo substituovaná arylová skupina; a

R^{11} , R^{12} , R^{13} a R^{14} znamenají každý nezávisle chloroskupinu, bromoskupinu, jodoskupinu, alkylovou skupinu, alkoxy skupinu, atom vodíku nebo nitroskupinu nebo R^{11} a R^{12} společně tvoří šestičlenný karbocyklický kruh a R^{13} a R^{14} znamenají atom vodíku.

12. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce IX.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m , že

R^{15} , R^{16} , R^{17} a R^{18} znamenají atom vodíku a Ar^4 znamená



ve kterém R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dva z R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

14. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce X.

15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č e n ý t í m , že R^{19} , R^{20} a R^{21} znamenají atom vodíku nebo R^{19} a R^{20} znamenají atom vodíku a R^{21} znamená methylovou skupinu.

16. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XI.

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č e n ý t í m , že

K znamená CR^{27} ;

R^{27} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{24} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu nebo halogenoskupinu;

R^{22} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo $-OR^{117}$, ve kterém R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu.

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č e n ý
t í m , že

R^{27} znamená methylovou skupinu;

R^{22} znamená fenylovou skupinu nebo $-OR^{117}$, ve kterém R^{117}
znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku; a

R^{24} znamená atom vodíku.

19. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý
t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného
vzorce XII.

20. Způsob podle nároku 19, v y z n a č e n ý
t í m , že

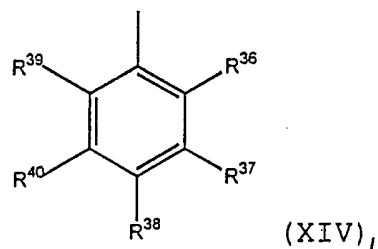
R^{32} a R^{33} oba znamenají alkylovou skupinu obsahující 1
až 6 atomů uhlíku nebo fenylovou skupinu, výhodněji
isopropylovou skupinu, R^{28} a R^{29} oba znamenají atom vodíku
nebo fenylovou skupinu a R^{30} , R^{31} , R^{34} a R^{35} všechny znamenají
atom vodíku; nebo

R^{31} a R^{32} společně a R^{33} a R^{34} společně znamenají
šestičlenný aromatický karbocyklický kruh, který má
t-butylovou skupinu vicinální k polohám R^{32} a R^{33} , a R^{28} a R^{29}
oba znamenají atom vodíku.

21. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý
t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného
vzorce XIX.

22. Způsob podle nároku 21, v y z n a č e n ý
t í m , že

R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{53} a R^{54} znamenají atom vodíku; a Ar^{10} a
 Ar^{11} znamenají každý nezávisle



ve kterém R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} znamenají každý nezávisle
atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou
hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za
předpokladu, že libovolné dva z R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} jsou
vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

23. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý
t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného
vzorce XXVIII.

24. Způsob podle nároku 23, v y z n a č e n ý
t í m , že

L znamená CR^{55} ;

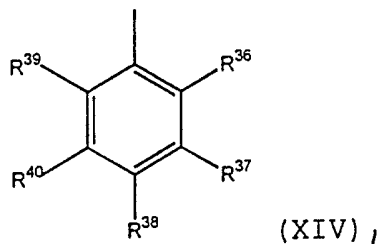
R^{55} znamená hydrokarbylovou skupinu, atom vodíku nebo
substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

G znamená CR^{57} ;

R^{57} znamená hydrokarbylovou skupinu, atom vodíku nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{56} znamená atom vodíku; a

Ar^{12} a Ar^{13} znamenají každý nezávisle



ve kterém R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dva z R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

25. Způsob podle nároku 24, v y z n a č e n ý t í m , že R^{55} a R^{57} oba znamenají alkylovou skupinu nebo fluorovanou alkylovou skupinu a Ar^{12} a Ar^{13} oba znamenají 2,6-diisopropylfenylovou skupinu.

26. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XXXXI.

27. Způsob podle nároku 26, v y z n a č e n ý t í m , že

R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{87} , R^{88} a R^{89} znamenají každý nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu; a

R^{90} , R^{91} , R^{92} a R^{93} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu.

28. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XXXXII.

29. Způsob podle nároku 28, v y z n a č e n ý t í m , že

R^{94} a R^{95} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu; a

R^{96} , R^{97} , R^{98} a R^{99} znamenají každý nezávisle atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu.

30. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XXXXIII.

31. Způsob podle nároku 30, v y z n a č e n ý t í m , že

E znamená atom dusíku nebo CR^{108} ;

R^{108} znamená atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu;
a

R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} a R^{107} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo halogenoskupinu.

32. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XXXXIV.

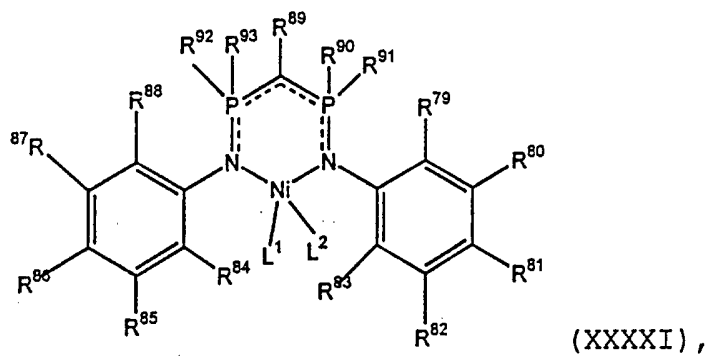
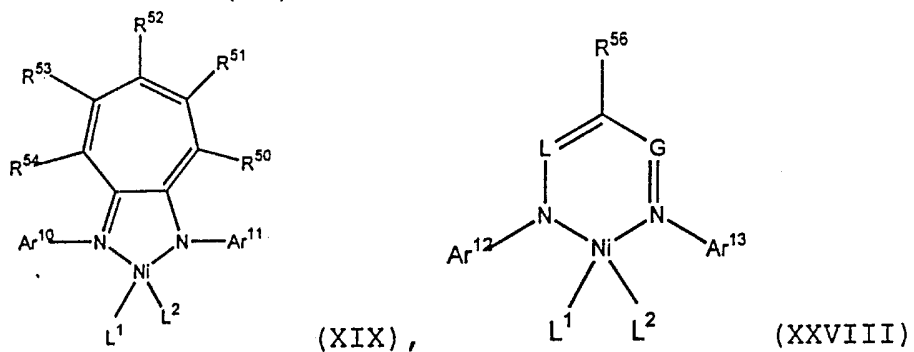
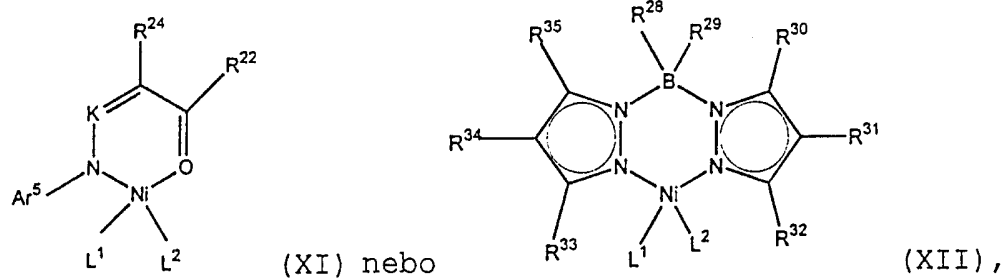
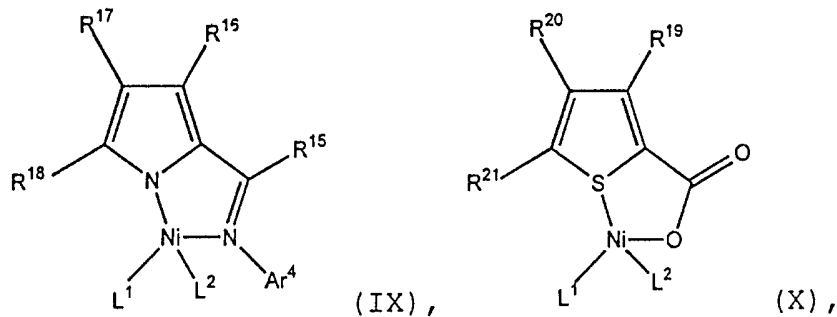
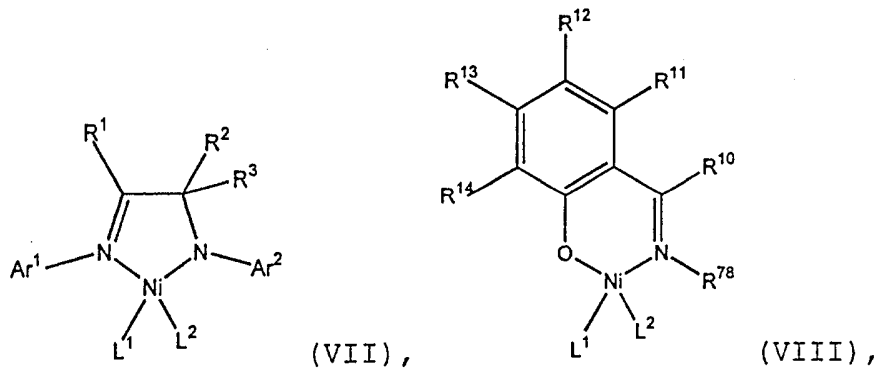
33. Způsob podle nároku 32, v y z n a č e n ý t í m , že

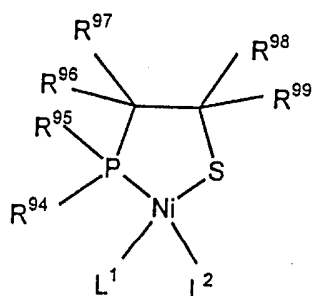
R^{109} , R^{110} , R^{111} , R^{112} , R^{113} , R^{114} , R^{115} a R^{116} znamenají každý nezávisle atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu.

34. Způsob podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m , že L^1 znamená nitril, pyridin nebo substituovaný pyridin a L^2 znamená methylovou skupinu.

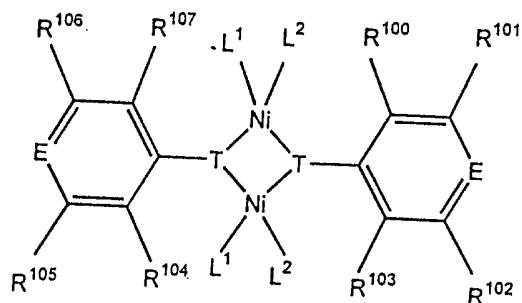
35. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že uvedený olefin nebo olefiny znamenají: ethylen; styren; norbornen; α -olefin; cyklopenten; $H_2C=CH(CH_2)_5CO_2R^{77}$ a ethylen; ethylen a α -olefin; styren a norbornen; a dva nebo více norbornenů.

36. Sloučenina obecného vzorce:

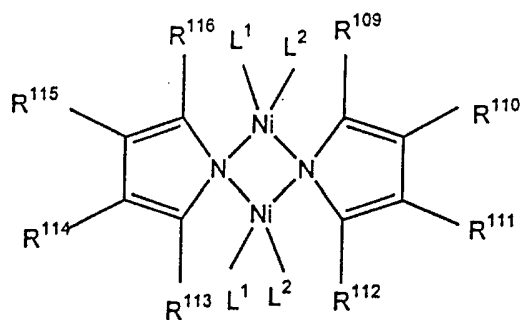




(XXXXII),



(XXXXIII) nebo



(XXXXIV),

ve kterých

L^1 znamená neutrální jednovazný ligand, který může být nahrazen uvedeným olefinem a L^2 znamená monoaniontový jednovazný ligand nebo L^1 a L^2 společně znamenají monoaniontový dvouvazný ligand za předpokladu, že lze monoaniontový jednovazný ligand nebo monoaniontový dvouvazný ligand přidat k uvedenému olefinu;

Ar^1 , Ar^2 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^{10} , Ar^{11} , Ar^{12} a Ar^{13} znamenají každý nezávisle arylovou skupinu nebo substituovanou arylovou skupinu;

R^1 a R^2 znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 a R^2 společně tvoří kruh a R^3 znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo R^1 , R^2 a R^3 společně tvoří kruh;

R^{10} a R^{15} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{30} , R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{53} a R^{54} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, inertní funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dvě z těchto skupin jsou vzájemně vicinální, potom mohou tvořit kruh;

K znamená atom dusíku nebo CR^{27} ;

R^{22} znamená hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, $-SR^{117}$, $-OR^{117}$ nebo $-NR^{118}_2$, R^{24} znamená atom vodíku, funkční skupinu, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a R^{27} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a za předpokladu, že R^{22} a R^{24} nebo R^{24} a R^{27} spolu mohou tvořit kruh;

R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

každý R^{118} nezávisle znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

G a L oba znamenají atom dusíku nebo G znamená CR^{57} a L znamená CR^{55} ;

R^{55} , R^{56} a R^{57} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo libovolné dva z R^{55} , R^{56} a R^{57} společně tvoří kruh;

R^{78} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{87} , R^{88} a R^{89} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{90} , R^{91} , R^{92} a R^{93} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{94} a R^{95} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{96} , R^{97} , R^{98} a R^{99} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

oba T znamenají atom síry nebo aminoskupinu;

každý E znamená atom dusíku nebo CR^{108} , ve kterém R^{108} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu,

substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} a R^{107} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{109} , R^{110} , R^{111} , R^{112} , R^{113} , R^{114} , R^{115} a R^{116} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu; a

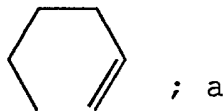
R^{28} a R^{29} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu.

37. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že sloučeninou je sloučenina obecného vzorce VII.

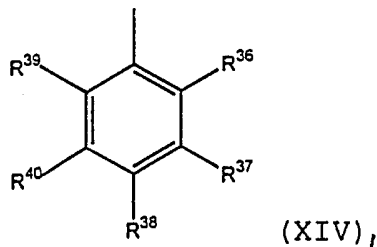
38. Sloučenina podle nároku 37, v y z n a č e n á t í m , že

R^1 a R^2 oba znamenají atom vodíku;

R^3 znamená alkylovou skupinu nebo arylovou skupinu obsahující 1 až 20 atomů uhlíku nebo R^1 , R^2 a R^3 společně znamenají



Ar^1 a Ar^2 každý nezávisle znamená



ve kterém R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dva z R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

39. Sloučenina podle nároku 38, v y z n a č e n á t í m , že R^3 znamená t-butylovou skupinu, R^1 a R^2 znamenají atom vodíku a R^{36} a R^{39} znamenají halogenoskupinu, fenylovou skupinu nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku.

40. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce VIII.

41. Sloučenina podle nároku 40, v y z n a č e n á t í m , že

R^{10} znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu;

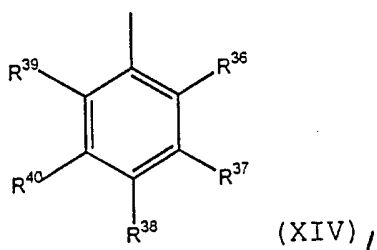
R^{78} znamená Ar^3 , kterou je arylová skupina nebo substituovaná arylová skupina; a

R^{11} , R^{12} , R^{13} a R^{14} znamenají každý nezávisle chloroskupinu, bromoskupinu, jodoskupinu, alkylovou skupinu, alkoxyskupinu, atom vodíku nebo nitroskupinu nebo R^{11} a R^{12} společně tvoří šestičlenný karbocyklický kruh a R^{13} a R^{14} znamenají atom vodíku.

42. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce IX.

43. Sloučenina podle nároku 42, v y z n a č e n á t í m , že

R^{15} , R^{16} , R^{17} a R^{18} znamenají atom vodíku; a Ar^4 znamená



ve kterém R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dva z R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

44. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce X.

45. Sloučenina podle nároku 44, v y z n a č e n á t í m , že R^{19} , R^{20} a R^{21} znamenají atom vodíku nebo R^{19} a R^{20} znamenají atom vodíku a R^{21} znamená methylovou skupinu.

46. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XI.

47. Sloučenina podle nároku 46, v y z n a č e n á t í m , že

K znamená CR^{27} ;

R^{27} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{24} znamená atom vodíku, alkylovou skupinu nebo halogenoskupinu;

R^{22} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo $-OR^{117}$, ve kterém R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu.

48. Sloučenina podle nároku 47, v y z n a č e n á t í m , že

R^{27} znamená methylovou skupinu;

R^{22} znamená fenylovou skupinu nebo $-OR^{117}$, ve kterém R^{117} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku; a

R^{24} znamená atom vodíku.

49. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XII.

50. Sloučenina podle nároku 49, v y z n a č e n á t í m , že

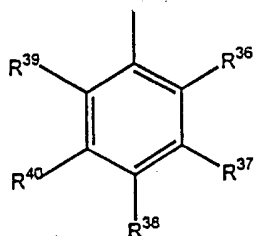
R^{32} a R^{33} oba znamenají alkylovou skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo fenylovou skupinu, výhodněji isopropylovou skupinu, R^{28} a R^{29} oba znamenají atom vodíku nebo fenylovou skupinu a R^{30} , R^{31} , R^{34} a R^{35} všechny znamenají atom vodíku; nebo

R^{31} a R^{32} společně a R^{33} a R^{34} společně znamenají šestičlenný aromatický karbocyklický kruh, který má t-butylovou skupinu vicinální k polohám R^{32} a R^{33} , a R^{28} a R^{29} oba znamenají atom vodíku.

51. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XIX.

52. Sloučenina podle nároku 51, v y z n a č e n á t í m , že

R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{53} a R^{54} znamenají atom vodíku a Ar^{10} a Ar^{11} znamenají každý nezávisle



(XIV) ,

ve kterém R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dva z R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

53. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XXVIII.

54. Sloučenina podle nároku 53, v y z n a č e n á t í m , že

L znamená CR^{55} ;

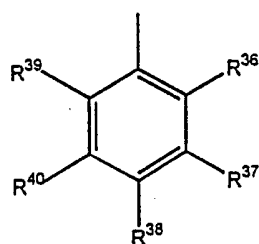
R^{55} znamená hydrokarbylovou skupinu, atom vodíku nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

G znamená CR^{57} ;

R^{57} znamená hydrokarbylovou skupinu, atom vodíku nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{56} znamená atom vodíku; a

Ar^{12} a Ar^{13} znamenají každý nezávisle



(XIV) ,

ve kterém R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dva z R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} a R^{40} jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

55. Sloučenina podle nároku 54, v y z n a č e n á t í m , že R^{55} a R^{57} oba znamenají alkylovou skupinu nebo fluorovanou alkylovou skupinu a Ar^{12} a Ar^{13} oba znamenají 2,6-diisopropylfenylovou skupinu.

56. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XXXXI.

57. Sloučenina podle nároku 56, v y z n a č e n á t í m , že

R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} , R^{86} , R^{87} , R^{88} a R^{89} znamenají každý nezávisle atom vodíku nebo alkylovou skupinu; a

R^{90} , R^{91} , R^{92} a R^{93} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu.

58. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XXXXII.

59. Sloučenina podle nároku 58, v y z n a č e n á
t í m , že

R^{94} a R^{95} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu; a

R^{96} , R^{97} , R^{98} a R^{99} znamenají každý nezávisle atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu.

60. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á
t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XXXXIII.

61. Sloučenina podle nároku 60, v y z n a č e n á
t í m , že

E znamená atom dusíku nebo CR^{108} ;

R^{108} znamená atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu;
a

R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} a R^{107} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo halogenoskupinu.

62. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á
t í m , že uvedenou sloučeninou je sloučenina obecného vzorce XXXXIV.

63. Sloučenina podle nároku 62, v y z n a č e n á t í m , že

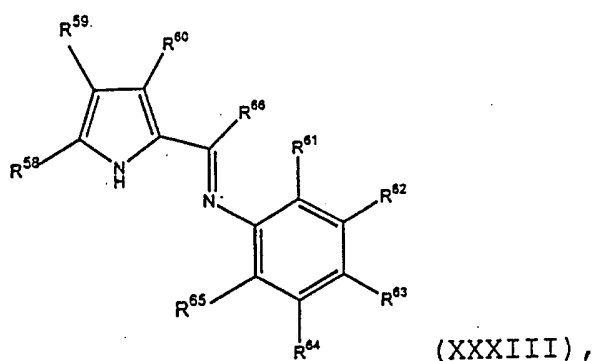
R^{109} , R^{110} , R^{111} , R^{112} , R^{113} , R^{114} , R^{115} a R^{116} znamenají každý nezávisle atom vodíku nebo hydrokarbylovou skupinu.

64. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že L^1 znamená nitril, pyridin nebo substituovaný pyridin a L^2 znamená methylovou skupinu.

65. Sloučenina podle nároku 36, v y z n a č e n á t í m , že L^1 a L^2 společně neznamenají π -allylovou nebo π -benzylovou skupinu.

66. Sloučenina podle některého z nároků 36 až 64, v y z n a č e n á t í m , že L^1 a L^2 společně znamenají π -allylovou nebo π -benzylovou skupinu.

67. Sloučenina obecného vzorce



ve kterém

R^{58} , R^{59} , R^{60} , R^{62} , R^{63} a R^{64} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu a za předpokladu, že libovolné dvě z těchto skupin jsou vzájemně vicinální, mohou tvořit kruh nebo pokud jsou vicinální k R^{61} nebo R^{65} , potom tvoří kruh s nimi;

R^{66} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu; a

R^{61} a R^{65} znamenají každý nezávisle hydrokarbylovou skupinu, která obsahuje alespoň 2 atomy uhlíku nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu, která obsahuje alespoň 2 atomy uhlíku a za předpokladu, že R^{61} a R^{65} mohou tvořit kruh s libovolnou skupinou, která je s nimi vicinální.

68. Sloučenina podle nároku 67, v y z n a č e n á
t í m , že

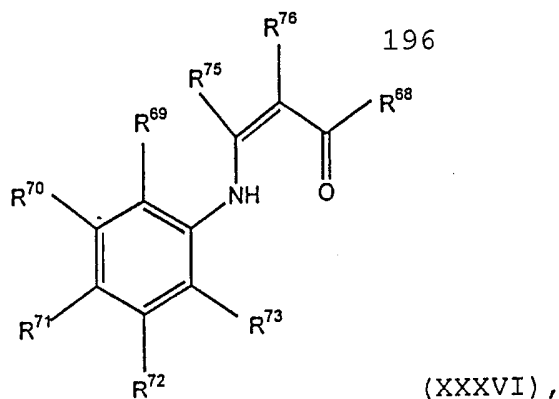
R^{58} , R^{59} a R^{60} znamenají atom vodíku;

R^{66} znamená atom vodíku;

R^{61} a R^{65} znamenají každý nezávisle alkylovou skupinu obsahující 2 nebo více atomů uhlíku; a

R^{62} , R^{63} a R^{64} znamenají atom vodíku.

69. Sloučenina obecného vzorce



ve kterém

R^{68} znamená hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu, $-SR^{117}$, $-OR^{117}$ nebo $-NR^{118}_2$, R^{76} znamená atom vodíku, funkční skupinu, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a R^{75} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu a za předpokladu, že R^{68} a R^{76} nebo R^{75} a R^{76} mohou společně tvořit kruh;

R^{117} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

každý R^{118} nezávisle znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu;

R^{70} , R^{71} a R^{72} znamenají každý nezávisle atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu, substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční skupinu;

R^{69} a R^{73} znamenají hydrokarbylovou skupinu obsahující alespoň 3 atomy uhlíku, substituovanou hydrokarbylovou skupinu obsahující alespoň 3 atomy uhlíku nebo funkční skupinu;

a za předpokladu, že libovolné dva z R^{70} , R^{71} , R^{72} , R^{69} a R^{73} jsou vzájemně vicinální, mohou společně tvořit kruh.

70. Sloučenina podle nároku 69, v y z n a ě n á
t í m , že

R^{68} znamená $-OR^{117}$ nebo arylovou skupinu;

R^{75} znamená hydrokarbylovou skupinu nebo substi-
tuovanou hydrokarbylovou skupinu; a

R^{76} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou skupinu,
substituovanou hydrokarbylovou skupinu nebo funkční
skupinu.

71. Sloučenina podle nároku 70, v y z n a ě n á
t í m , že R^{76} znamená atom vodíku, hydrokarbylovou
skupinu nebo substituovanou hydrokarbylovou skupinu.

Zastupuje: