(19) **RU** (11) **2 081 876** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 F 7/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5052236/04, 06.08.1992

(30) Приоритет: 08.08.1991 DE P4126234.4

(46) Дата публикации: 20.06.1997

(56) Ссылки: J. Organomet. Chem., 1985, 288, 63.

(71) Заявитель:
Хехст АГ (DE)

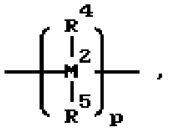
(72) Изобретатель: **Юрген Рорманн[DE]**

(73) Патентообладатель:
Хехст АГ (DE)

(54) МОСТИКОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНЫ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Мостиковые хиральные металлоцены, получаемые по изобретению, применяют в качестве компонента катализаторов полимеризации олефинов. Металлоцены имеют формулу (I), где M^1 предпочтительно означает титан, цирконий или гафний, R^1 означает остаток



причем M^2 означает углерод или кремний, R^4 и R^5 одинаковы и означают водород или алкильную группу, p - 1 или 2, R^2 означает водород или алкильную группу, и остатки R^3 одинаковые и означают галоген или алкильную группу, образуют вместе с алюмоксаном в качестве катализатора катализаторную систему, подходящую для полимеризации олефинов. 2 с. и 4 з.п. ф-лы.

RU 2081876 C1

RU 2081876 C1

(19) **RU** (11) **2 081 876** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 F 7/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 5052236/04, 06.08.1992

(30) Priority: 08.08.1991 DE P4126234.4

(46) Date of publication: 20.06.1997

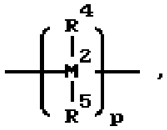
(71) Applicant:
Khekhst AG (DE)

(72) Inventor: **Jurgen Rormann[DE]**

(73) Proprietor:
Khekhst AG (DE)

(54) BRIDGE CHIRAL METALLOCENES AND A METHOD OF THEIR SYNTHESIS (VARIANTS)

(57) Abstract:

FIELD: metalloorganic chemistry. SUBSTANCE: product: metallocenes of the formula (I), where M^1 means preferably titanium, zirconium of hafnium; R^1 means residue  and M^2 means carbon or silicon; R^4 and R^5 are similar and mean hydrogen or alkyl-group; p = 1 or 2; R^2 means hydrogen or alkyl-group and residues R^3 are similar and mean halogen or alkyl-group and form together with alumoxane catalytic system as catalyst that can be used for polymerization of olefins. EFFECT: improved method of synthesis, enhanced effectiveness of catalyst. 6 cl

RU 2081876 C1

RU 2081876 C1

Изобретение касается, в первую очередь, новых мостиковых хиральных металлоценов, которые могут быть выгодно использованы для получения высокомолекулярного полиэтилена или полимеров высших α-олефинов с заданной степенью тактичности.

Высокомолекулярный полиэтилен пригоден для изготовления полых тел и прессованных изделий, в то время как полимеры с заданной тактичностью могут быть применены, к примеру, в качестве стеклопластика и для изготовления кровельных покрытий.

Мостиковые металлоцены в комбинации с алюмоксанами являются высокоактивными стереоспецифическими катализаторами для производства полиолефинов (патент США N 4769510). Каталитические свойства этой системы и структура полученного полимера могут быть установлены, в основном, по структуре лигандной системы на центральном атоме металлоцена. При этом наряду с электронными и стерическими факторами большую роль играет симметрия лигандной системы (New. J. Chem. 102 (1990) 499).

Если при полимеризации такого I-олефина, как пропилен, используются ахиральные металлоцены, то образуется атактический полипропилен.

Если при полимеризации пропилена используются хиральные металлоцены с C_2-симметричной лигандной системой, такие как мостиковые бис-инденил-системы или мостиковые замещенные бис-циклопентадиенил-системы, то образуется изотактический полипропилен (европейский патент A 185918).

Если при полимеризации пропилена используются такие металлоцены с C_5-симметричной лигандной системой, как мостиковые циклопентадиенил-флуоренил-системы, то образуется синдиотактический полипропилен (европейский патент A351391).

Если при полимеризации пропилена применяют хиральные металлоцены с несимметричной лигандной системой, такие как мостиковые циклопентадиенил-инденил-системы, то образуются изоблок-структуры (патент Германии OS 3829075).

Таким образом, для полимеризации олефинов большой интерес представляет использование широких структурных вариантов мостиковых металлоценов в качестве катализаторов.

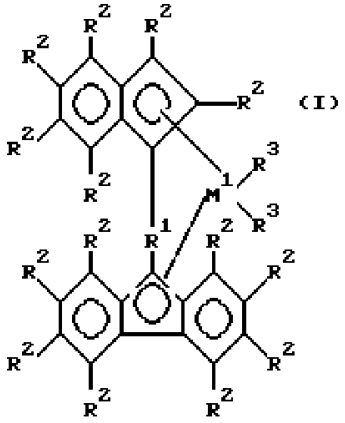
До настоящего времени были известны мостиковые металлоцены, для которых в качестве p-лигандов выступали циклопентадиенил/ циклопентадиенил-, циклопентадиенил/инденил-, циклопентадиенил/ флуоренил- и инденил/инденил-комбинации, так же как и их замещенные производные (J. Organomet. Chem. 288 (1985) 63, EP-A 316155).

При синтезе инденил/инденил- и циклопентадиенил/циклопентадиенил-комплексов всегда образуются две структурно-изомерные формы: рацемическая и мезо-форма. Содержание изомеров составляет, как правило, 1:1. Разделение этих обеих форм препаративно дорого и во многих случаях частично или вообще невозможно. Кроме того, выход желаемой рацемической формы в результате этого очень незначителен.

Для стереоспецифической полимеризации I-олефинов в качестве катализаторов должны быть применены чистые рацематы, так как мезо-формы полимеризуются неспецифически.

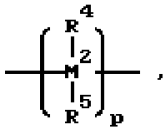
Задача, которая может быть разрешена с помощью данного изобретения, состоит, таким образом, в том, чтобы найти новые классы соединений хиральных металлоценов, благодаря которым можно было бы отказаться от дорогостоящего отделения мезо-формы.

Таким образом, изобретение касается соединений формулы I:


(I)

где M^1 металл из группы титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала.

R^1 остаток



причем M^2 означает углерод, кремний, германий или олово, R^4 и R^5 одинаковы или различны и означают атом водорода, атом галогена, C_1-C_{10}-алкилгруппу, C_6-C_{10}-арилгруппу, C_2-C_{10}-алкенилгруппу, C_7-C_{40}-аралкилгруппу, C_8-C_{40}-арилалкенилгруппу или C_7-C_{40}-алкиларилгруппу или R^4 и R^5 образуют кольцо с соединяющим их атомом и p равно 1, 2 или 3,

остатки R^2 одинаковы или различны и означают водород, C_1-C_{10}-алкилгруппу, C_6-C_{10}-арилгруппу, C_2-C_{10}-алкенилгруппу, C_7-C_{40}-арилалкилгруппу, C_8-C_{40}-алкиларилгруппу или атом галогена,

и остатки R^3 одинаковы или различны и означают C_1-C_{10}-алкилгруппу, C_1-C_{10}-алкоксигруппу, C_6-C_{10}-арилгруппу, C_6-C_{10}-арилоксигруппу, S_2-C_{10}-алкенилгруппу, C_7-C_{40}-арилалкилгруппу, C_8-C_{40}-арилалкенилгруппу, C_7-C_{40}-алкиларилгруппу, водород или атом галогена.

При этом "алкил" означает линейный или разветвленный алкил и галоген - фтор, хлор, бром или йод, предпочтительно хлор.

В формуле I предпочтительным является то, что M^1 означает титан, цирконий или гафний, M^2 означает углерод или кремний,

RU 2081876 C1

RU 2081876 C1

R^4 и R_5 одинаковы и означают водород или C_1-C_4-алкилгруппу, p равно 1 или 2, R^2 означает водород или C_1-C_4-алкилгруппу и остатки R^3 одинаковы и означают галоген или C_1-C_4-алкилгруппу.

Особо предпочтительным является, что M^1 цирконий, M^2 означает углерод или кремний, R^4 и R^5 одинаковы и означают метил или этил, p равно 1, R^2 означает водород или метильную группу и остатки R^3 одинаковы и означают хлор или метил.

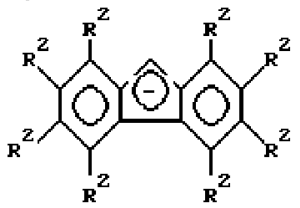
В качестве предпочтительных представителей металлоценов согласно изобретению могут быть названы изопропилиден (9-флуоренил)-(1-инденил)циркондихлорид и диметилсилил (9-флуоренил)-(1-инденил)циркондихлорид.

Металлоцены являются хиральными и при синтезе получаются в виде рацематов. Из симметричных исходных не может образовываться нежелательная мезо-форма. При полимеризации олефинов в качестве компонента катализатора предпочтительно вводить рацемат. Также в качестве катализатора полимеризации можно применять чистую R- или S-форму.

Разделение стереоизомеров, в принципе, известно.

Данное изобретение, кроме того, касается способа получения металлоценов I, отличающегося тем, что:

а) при взаимодействии соединения формулы II

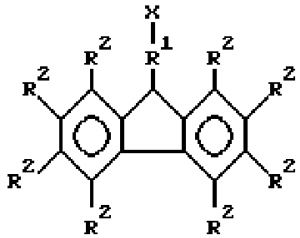


(II)

с соединением формулы III

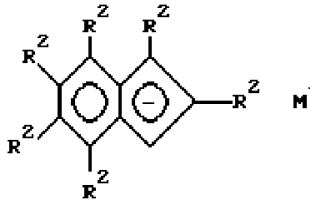
X-R^1-X (III)

образуется соединение формулы IV



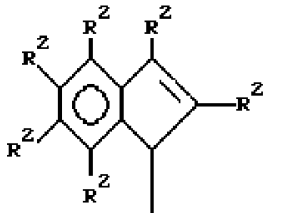
(IV)

и при взаимодействии последнего с соединением формулы V

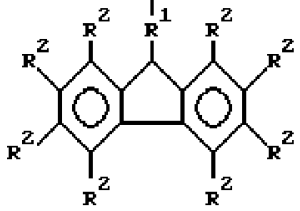


(V)

получают соединение формулы VI

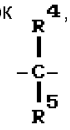


(VI)

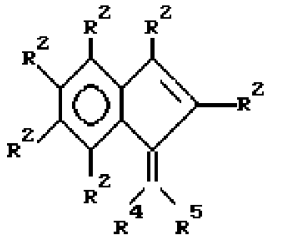


причем R^1 и R^2 имеют указанные для формулы I значения, а X для нуклеофильно-замещающейся группы означает галоген или о-тозил и M означает щелочной металл, или

б) для получения соединений формулы I, где R^1 остаток



осуществляют взаимодействие соединения формулы VII



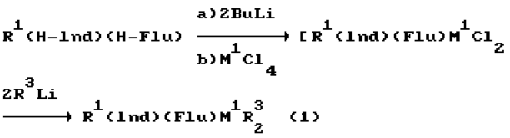
(VII)

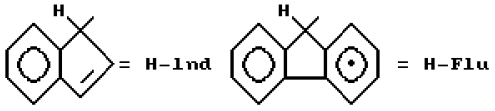
с соединением формулы II с образованием соединения формулы VI, причем заместители имеют указанные для формулы I значения и полученный по а) и б) продукт реакции формулы VI вводят во взаимодействие с соединением формулы VIII

$M^1X'_4$ (VIII),

где X' означает галоген и M^1 имеет указанное в формуле I значение, с получением целевого продукта реакции, который при необходимости превращают в его производное.

Лигандная система формулы VI может быть превращена по известным методам (J. Organomet. Chem. 288 (1985) 63) в металлоцендихлориды и действием алкилирующих агентов, например литийалкилов, по известным в литературе методам (J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 6263) к металлоценам общей формулы I по схеме, представленной ниже.





Вариант способа а):

RU 2081876 C1

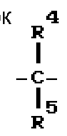
RU 2081876 C1

Флуоренил-анион II (раскрыт ниже при описании варианта в)), который также может быть замещенным, взаимодействует в инертном растворителе (см. описание варианта б)) с избытком реагента формулы $X-R^1-X$, чтобы получить предпочтительно монозамещение. Берут реагент $X-R^1-X$, и к нему медленно добавляют флуоренил-анион, причем постоянно поддерживается избыток мостикового реагента. В качестве отщепляемых групп X предпочтительны атомы галогена. Затем монозамещенный продукт взаимодействует с инденил-анионом Y, который также может быть замещенным, в инертном растворителе (см. вариант б)) в мольном соотношении 0,5 1 до 1 0,5, предпочтительнее -1 1. При этом можно брать предварительно монозамещенный продукт или инденил-компоненты и смешивать с другими компонентами, предпочтительнее инденил-компоненты медленно добавлять к монозамещенному продукту. Температура реакции лежит в интервале от -78 до +120°C, предпочтительно в интервале от -40 до +40 °C.

Инденил-анион получен депротонированием соответствующего индена или замещенного индена (получение см. в варианте б)) сильным основанием в вышеуказанных растворителях. Для этого пригодны бутиллитий, гидрид натрия, гидрид калия, амид натрия или элементарные натрий или калий.

После гидролитической обработки реакционной смеси лигандную систему формулы VI можно изолировать и очистить, применяя экстракцию, перекристаллизацию или колоночную хроматографию.

Вариант способа б) для соединений формулы I, где

R^1 остаток 

Замещенные индены, используемые в качестве исходных веществ в соответствии с нижеприведенной схемой реакции, или могут быть коммерческим продуктом, или их можно получить известными в литературе способами конденсацией пятичленного цикла с ароматикой.

В замещенные бензофульвены их превращают по известным в литературе методам взаимодействием с кетонами нижеприведенной формулы и основаниями, такими как метилат натрия в этаноле (Bull. Soc. Chim. Fr. 11 (1973), 3092; Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1967)987; J. Org. Chem. 55 (1990) 247). Затем их вводят в реакцию с анионом флуорена, который может быть замещенным, в инертном растворителе при мольном соотношении от 0,5 1 до 1 0,5, предпочтительно - 1 1. В качестве растворителей подходят алифатические или ароматические углеводороды или эфиры. Особенно предпочтительны тетрагидрофуран, диэтиловый эфир и толуол. Можно сначала взять бензофульвен или флуоренил-компоненты и затем добавить к ним другие компоненты, предпочтительно бензофульвен прикапывать к флуоренил-компоненту. Температура реакции лежит в интервале от -78 до +120°C, предпочтительно в интервале от -40 до +40 °C. Время реакции составляет от 1 до 100 часов, предпочтительно от 8 до 24 часов.

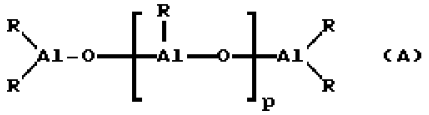
Флуоренил-анион получается депротонированием коммерчески приготовленного производного флуорена сильным основанием в вышеприведенных растворителях. Пригодными являются бутиллитий, гидрид натрия, гидрид калия, амид натрия и элементарные натрий и калий.

Лигандные системы формулы VI после гидролитической обработки можно изолировать и очистить, применяя экстракцию, перекристаллизацию или колоночную хроматографию.

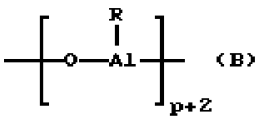
Металлоцены формулы I пригодны в качестве компонентов катализатора для полимеризации олефинов.

Данное изобретение, таким образом, касается также применения металлоценов в качестве компонента катализатора полимеризации олефинов.

В качестве катализатора полимеризации олефинов предпочтительно применяется алюмоксан формулы (A)



для линейного типа и/или формулы (B)



для циклического типа, причем в формулах (A) и (B) остатки R могут быть одинаковыми или различными и означают C_1-C_6-алкилгруппу, C_6-C_{18}-арилгруппу или водород, и p целое число от 2 до 50, предпочтительно от 10 до 35.

Остатки R предпочтительно одинаковы и означают метил, изобутил, фенил или бензил, особо предпочтителен метил.

Если остатки R различны, то они содержат предпочтительно метил и водород или альтернативно метил и изобутил, причем водород или, соответственно, изобутил предпочтительно содержатся в количестве от 0,01 до 40% (число остатков R).

Алюмоксан может быть получен различными методами по известным способам. Один из методов заключается в том, что соединение алюминий-углеводорода и/или соединение гидридалюминия-углеводорода взаимодействует с водой (газообразной, твердой, жидкой или связанной, например в виде кристаллической воды) в инертном растворителе. Для получения алюмоксана с различными алкильными группами R взаимодействию с водой подвергают соответственно требуемому составу два различных

алюминийалкила $(AlR_3 + AlR'_3)$ (ср. S. Pasynkiewicz, Polyhedkon, 9 (1990) 429 и европейский патент A 302424).

Точная структура алюмоксана A и B не известна.

Независимо от метода получения изменяющийся состав всех растворов алюмоксанов является общим в расчете на непрореагировавшее исходное соединение

RU 2081876 C1

RU 2081876 C1

алюминия, которое представлено в свободной форме или в виде аддукта.

Представляется возможным предактивировать металлоцен перед реакцией полимеризации с алюмоксаном формулы A и/или B. Благодаря этому полимеризационная активность отчетливо повышается и улучшается морфология частиц.

Предактивирование соединения переходного металла производят в растворе. При этом предпочтительно металлоцен растворить в растворе алюмоксана в инертном углеводороде. В качестве инертного углеводорода пригоден алифатический или ароматический углеводород.
Предпочтительно применять толуол.

Концентрация алюмоксана в растворе лежит в интервале от примерно 1 мас. до границы насыщения, предпочтительно от 5 до 30 мас. смотря по обстоятельствам, в расчете на общий раствор. Металлоцен можно применять в равной концентрации, предпочтительнее все же использовать его в количестве от 10^{-4} до 1 моль на моль алюмоксана. Время предактивирования составляет от 5 минут до 60 часов, предпочтительно от 5 до 60 минут. Работают при температуре от -78 до 100°C, предпочтительно от 0 до 70°C.

Металлоцен также можно предполимеризировать или наносить на носитель. Для предполимеризации предпочтительно применять олефин(ы) (или один из них), используемый(мые) в полимеризации.

Предпочтительными носителями являются, к примеру, силикагель, окись алюминия, твердые алюмоксаны и другие неорганические носители. Пригодным носителем является также порошок полиолефина в тонкоизмельченной форме.

Кроме того, вместо или наряду с алюмоксаном в качестве катализатора применяются соли формулы $R_XH_{4-X}BR'_4$ или формулы $R_3RHBR'_4$. При этом X 1, 2 или 3, R алкил или арил, одинаковые или различные, и R' арил, который также может быть фторированным или перфторированным. В этом случае катализатор состоит из продукта реакции металлоцена с одним из указанных соединений (см. европейский патент A 277004).

Полимеризацию или сополимеризацию проводят известным способом в растворе, суспензии или в газовой фазе, непрерывно или периодически, одно- или многоступенчато при температуре от 0° до 150°C, предпочтительнее от 30° до 80°C. Полимеризуются или сополимеризуются олефины формулы R^a-CH CH-R^b. В этой формуле R^a и R^b одинаковы или различны и означают атом водорода или алкильный остаток с 1-4 атомами C.

Преимущественно полимеризуют пропилен и этилен.

В качестве регулятора молекулярной массы в случае необходимости добавляют водород. Общее давление полимеризационной системы составляет от 0,5 до 100 бар. Предпочтительно проводить полимеризацию в технически особо интересном интервале давлений от 5 до 64 бар.

При этом металлоцен применяется в концентрации, рассчитанной на переходный металл, от 10^{-3} до 10^{-8}, предпочтительно от 10^{-4} до 10^{-7} моль переходного металла на $дм^3$ растворителя или, соответственно на $дм^3$ объема реактора. Алюмоксан применяется в концентрации от 10^{-5} до 10^{-1} моль, предпочтительно 10^{-4}-10^{-2} моль на $дм^3$ растворителя или, соответственно, на $дм^3$ объема реактора. Но принципиально возможны также более высокие концентрации.

Если проводить полимеризацию в суспензии или в растворе, то применяется инертный растворитель, используемый в способе при пониженном давлении по Циглеру. Работают, к примеру, в алифатическом или циклоалифатическом углеводороде; в качестве такого растворителя можно назвать бутан, пентан, гексан, гептан, изоктан, циклогексан, метилциклогексан.

Кроме того, можно использовать бензиновую или гидрированную фракцию дизельного масла. Пригоден также толуол. Предпочтительно полимеризовать в жидком полимере.

Если применяют инертные растворители, то мономеры дозируют в газообразном или жидком виде.

Продолжительность полимеризации любая.

Все нижеследующие операции в случае, если ничего другого не указано, проводятся в атмосфере аргона.

Пример 1. Изопропилиден (9-флуоренил)-1-инден (1)

Раствор 10,2 г (60,2 ммоль) флуорена и 65 мл тетрагидрофурана смешивали при комнатной температуре с 24,1 мл (60,2 ммоль) 2,5 M раствора бутиллития в гексане. По окончании кипятили еще в течение 1 часа с обратным холодильником. 9,9 г (60,2 ммоль) бензофульвена (получение по Annalen 347 (1906) 257) растворили в 50 мл тетрафурана, и в течение 4 часов прикапывали его при комнатной температуре к красному раствору литий-флуорена. По окончании раствор в течение 16 часов перемешивали при комнатной температуре и еще 2 часа кипятили с обратным холодильником. Темно-коричневую смесь вылили в лед и экстрагировали метиленхлоридом. Объединенные органические фракции сушили сульфатом натрия и досуха упарили. Остаток хроматографировали на 550 г кизельгеля элюентом из гексана/метиленхлорида, причем содержание метиленхлорида в процессе хроматографирования постепенно повышали от 3 до 8%

Прежде всего элюировалось 6 г смеси, состоящей из флуорена и бензофульвена. В конце элюировалось 2,8 г (14%) соединения 1 (бесцветное вещество).

Выход 14% (18% в расчете на прореагировавший эдукт)

^{1}H-ЯМР-спектр ($CDCl_3$): 7,0-8,1 (12, м, аром.-H), 6,0 (1, т, инд.-H), 4,75 (1, с, флу-H), 3,42 (2, д, инд-H2), 1,20 (6, с, CH_3).

Пример 2.
Изопропилиден-(9-флуоренил)-1-иден (1)

Аналог примера 1, только раствор бензофульвена в течение 4 часов прикапывали к раствору литий-флуорена при

RU 2081876 C1

RU 2081876 C1

кипячении. По окончании перемешивали при комнатной температуре в течение 17 часов и далее кипятили 4 часа с обратным холодильником. Обработка такая же, как в примере 1. Хроматографированием на колонке получено 3,2 г соединения 1 (бесцветный кристаллический порошок).

Выход 17% (22% в расчете на прореагировавший эдукт).

Пример 3.

Изопропилиден-(9-флуоренил)-1-инден (1)

Аналог примера 1, только раствор бензофульвена прикапывали к раствору литий-флуорена в течение 20 минут при -78 °С. Смесь в течение 17 часов нагревалась до комнатной температуры и 1 час перемешивалась при комнатной температуре. Обработка такая же, как и в примере 1. Колоночным хроматографированием выделено 9,8 г соединения I в форме белого кристаллического порошка.

Выход 51%

Пример 4.

[Изопропилиден-(9-флуоренил)-(1-инденил)]циркондихлорид (2)

3,2 г (9,9 ммоль) лигандной системы 1 суспендировали в 45 мл диэтилового эфира и смешали при комнатной температуре с 8,7 мл (21,8 ммоль) 2,5 М раствора бутиллития в гексане, причем суспензия сразу же растворилась и приобрела светло-желтую окраску. После перемешивания в течение 21 часа при комнатной температуре получившуюся оранжевую суспензию смешали с 8 мл гексана. Оранжеовоокрашенный осадок отсосали на стеклянном фильтре N 3, промыли гексаном и в течение 6 часов сушили в вакууме масляного насоса. Светло-красный порошок суспендировали в 30 мл толуола и при 0°С смешали с 2,3 г (9,9 ммоль) $ZrCl_4$. После 30-минутного перемешивания при комнатной температуре образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 10 мл толуола и высушили в вакууме масляного насоса. Получено 4,4 г комплекса 2 в виде красно-фиолетового порошка.

Выход сырого продукта 92%

Для дальнейшей очистки соединения осадок при -30°С размешали с небольшим количеством тетрагидрофурана, чтобы растворить примеси.

Выход чистого продукта 30%

Масс-спектр (прямой ввод, ЭИ (70 эВ), Cl (изобутан)): 480 M^+ (корректный распад).

^{1}Н-ЯМР спектр ($CDCl_3$): 6,7-8,1 (12, аром-Н), 6,50 (1, дд, β-инд-Н), 6,07 (1, д, а-инд-Н), 2,92 (3, с, CH_2), 2,60 (3, с, CH_3).

Пример 5.

[Изопропилиден-(9-флуоренил)-(1-инденил)] циркондихлорид (2)

3,0 г (9,3 ммоль) лигандной системы 1 аналогично примеру 1 смешали в диэтиловом эфире с бутиллитием и обработали. Однако дилитиевую соль добавили к суспензии из 2,0 (8,4 ммоль) $ZrCl_4$ в 40 мл толуола при -78°С. Смесь в течение 80 минут нагревалась до 0 °С и еще 30 минут перемешивалась при 0 °С. Красно-фиолетовый осадок отфильтровали, высушили в вакууме масляного насоса и при -40 °С перемешали с 10 мл ТГФ, чтобы растворить примеси. Красно-фиолетовую суспензию отфильтровали на стеклянном фильтре N 3. После высушивания в вакууме масляного насоса получено 1,6 г комплекса 2 в виде красно-фиолетового порошка.

Выход 40% (корректный ^{1}Н-ЯМР-спектр и масс-спектр).

Пример 6.

Диметилсилил-(9-флуоренил)-1-инден (3)

Раствор из 10 г (60,2 ммоль) флуорена в 100 мл тетрагидрофурана при комнатной температуре смешали с 24 мл (60,2 ммоль) 2,5 М раствора бутиллития в гексане и еще 30 минут кипятили с обратным холодильником. Красный раствор медленно прикапывали при комнатной температуре к 23,2 г (180 ммоль) диметилдихлорсилана, растворенного в 150 мл тетрагидрофурана. После 16-часового перемешивания при комнатной температуре растворитель удалили и оставшееся желтоватое масло освободили в вакууме масляного насоса от избытка диметилдихлорсилана. Желтоватое твердое вещество растворили в 100 мл тетрагидрофурана и при комнатной температуре медленно смешали с 60,2 ммоль литий-инденила, полученного из 7,6 г (60,2 моль) индена и 60 моль бутиллития в 100 мл тетрагидрофурана. После 16-часового перемешивания при комнатной температуре смесь вылили в лед, нейтрализовали и экстрагировали диэтиловым эфиром. Осадок, оставшийся после удаления растворителя, хроматографировали на кизельгеле 60. Прежде всего элюентом из гексана/этилацетата (10 1) элюировалась смесь, состоящая из индена и флуорена. Далее следовал продукт 3 и, наконец, соединение диметилсилил-бис-(9-флуорен). Для дальнейшей очистки смешанную фракцию еще раз хроматографировали элюентом, состоящим из гексана/диэтилового эфира (40 1). В общем получили 1,9 г чистого соединения 3 в виде белого порошка.

Выход 10%

^{1}Н-ЯМР-спектр ($CDCl_3$): 2 изомера с двойными связями (А В 2 1), 7,0-7,9 (аром-Н), 6,82 (м, инд-Н, А), 6,20 (т, инд-Н, В), 6,32 (дд, инд-Н, А), 4,17 (с, флу-Н, В), 4,05 (с, флу-Н, А), 3,57 (и, инд-Н, А), 3,40 (д, инд-Н, В), многочисленные сигналы CH_3-группы в области 0-1 м.д.

Пример 7.

[Диметилсилил-(9-флуоренил)-(1-инденил)] циркондихлорид (4) 1,84 г (5,44 ммоль) лигандной системы 3 растворили в 20 мл диэтилового эфира и при комнатной температуре медленно смешали с 5,44 мл (13,6 моль) 2,5 М раствора бутиллития в гексане. После 4-часового перемешивания оранжево-желтую суспензию смешали с гексаном и отфильтровали на стеклянном фильтре N 3. Оранжево-желтый порошок промыли 10 мл гексана и долго сушили в вакууме масляного насоса. 1,16 г (5,0 моль) $ZrCl_4$ суспендировали в 20 мл CH_2Cl_2 и при -78°С смешали с дилитиевой солью. Смесь в течение 2 часов нагревали до комнатной температуры и отфильтровали на стеклянном фильтре N 3. Твердое вещество промыли еще 5 мл CH_2Cl_2 и высушили в вакууме масляного насоса. Получено 1,2 г комплекса 4 в виде розово-окраженного порошка.

Выход сырого продукта 46%

RU 2081876 C1

RU 2081876 C1

Для полной очистки комплекса сырой продукт перемешивали при 0°С с небольшим количеством тетрагидрофурана, причем примеси переходили в раствор.

Выход чистого продукта 25%

Масс-спектр (прямой ввод, ЭИ (80 эВ)): 496 M^+ (корректный распад, корректный изотопный образец). ^{1}Н-ЯМР-спектр ($CDCl_3$) 6,9-8,1 (м, 12, аром-Н), 6,77 (дд, 1, b-инд-Н), 5,95 (д, 1, а-инд-Н, 1,55 (с.3, CH_3), 1,27 (с, 3, CH_3).

Пример 8.

[Диметилсилил-(9-флуоренил)-(1-инденил)]гафнийдихлорид (5)

1,50 г (4,43 моль) лигандной системы 3 растворили в 20 мл диэтилового эфира и аналогично примеру 7 ввели в реакцию с бутиллитием и обработали. По окончании аналогично примеру 7 при -78°С дилитиевую соль смешали с 1,42 г (4,43 ммоль) $HfCl_4$ в метиленхлориде и обработали. В качестве сырого продукта получено 1,09 г комплекса 5 в виде красного порошка.

Выход сырого продукта 42%

Для очистки порошок перемешивали при -10°С с небольшим количеством ТГФ.

Выход чистого продукта 20%

Масс-спектр (прямой ввод, ЭИ (80 эВ)): 587 M^+ (ср. ^{180}Hf, корректный распад, корректный изотопный образец). ^{1}Н-ЯМР-спектр ($CDCl_3$): 7,0-8,1 (м, 12, аром-Н), 6,61 (дд, 1, b-инд-Н), 5,89 (д, 1, а-инд, Н), 1,53 (с, 3, CH_3), 1,25 (с, 3, CH_3).

Примеры полимеризации

Пример А. Сухой реактор объемом 16 дм^3 промыли азотом и при 20°С наполнили 10 дм^3 безароматической бензиновой фракции с интервалом кипения 100-120 °С. Затем газовую камеру промывали от азота путем 5-кратного закачивания этилена до давления 2 бар и сброса давления. Затем добавили 30 см^3 толуольного раствора метилалюмоксана (соответствующие 45 ммоль Al, молекулярная масса после криоскопического определения 750 г/моль).

Реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение 15 минут при 60 °С, и добавлением этилена при скорости перемешивания 250 об./мин установили общее давление 5 бар.

Параллельно с этим в 20 см^3 толуольного раствора метилалюмоксана растворили 1,3 мг диметилсилил (9-флуоренил)-(1-инденил)циркондихлорида и на 15 минут оставили предактивироваться. Затем этот раствор добавили в реактор, полимеризационную систему выдерживали при температуре до 70°С при соответствующем охлаждении в течение 1 часа. Общее давление в течение этого времени держали путем соответствующей подпитки этиленом 5 бар.

Получено 140 г полиэтилена. Коэффициент вязкости составлял 380 см^3/г.

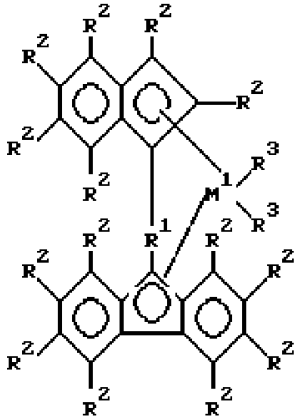
Пример В. Сухой реактор объемом 16 дм^3 промыли азотом и наполнили 10 дм^3 жидкого пропилена. Затем добавили 30 см^3 толуольного раствора метилалюмоксана (соответствующие 45 ммоль Al, степень олигомеризации n 16), и реакционную смесь 15 минут перемешивали при 30°С.

Параллельно с этим в 20 см^3 толуольного раствора метилалюмоксана (30 моль Al) растворили 30,4 мг изопропилиден (9-флуоренил)-(1-инденил)циркондихлорида и оставили на 15 минут предактивироваться.

Затем раствор добавили в реактор, путем подвода тепла температура полимеризации поднималась до 70°С (4°С/мин), и полимеризационная система при охлаждении выдерживалась 1 час при 70°С. Полимеризацию остановили добавлением 20 мл изопропанола. Избыток мономера слили. Получено 170 г высоковязкого, липкого масла.

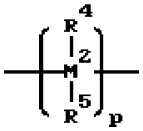
Формула изобретения:

1. Мостиковые хиральные металлоцены общей формулы I



где M' цирконий или гафний;

R' остаток формулы



где M_2 углерод, кремний;

R_4 и R_5 одинаковые или различные низший алкил;

остатки R_2 водород;

остатки R_3 одинаковые или различные атом галогена.

2. Металлоцены формулы I по п. 1, отличающиеся тем, что в формуле I M^1 цирконий или гафний; M^2 углерод или кремний; R^4 и R^5 одинаковые C_1-C_4-алкилгруппа; R^2 водород; остатки R^3 одинаковые галоген.

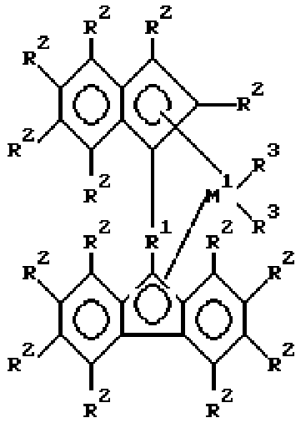
3. Соединение формулы I по п. 1 или 2, отличающееся тем, что в формуле I M^1 цирконий; M^2 углерод или кремний; R^4 и R^5 одинаковы метил или этил; p 1; R^2 водород; остатки R^3 - одинаковы хлор.

4. Металлоцены по п. 1 в качестве компонента катализатора полимеризации олефинов.

5. Способ получения мостиковых хиральных металлоценов общей формулы I

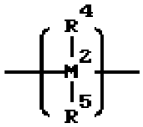
RU 2081876 C1

RU 2081876 C1



где M^1 цирконий или гафний;

R^1 остаток формулы



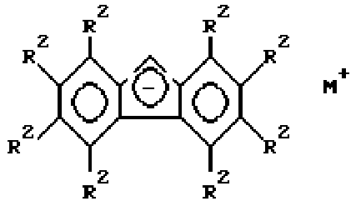
где M^2 углерод, кремний;

R^4 и R^5 одинаковые или различные низший алкил;

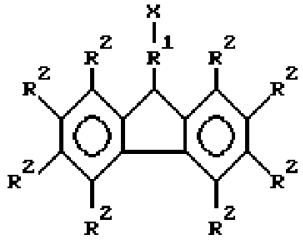
остатки R^2 водород;

остатки R^3 одинаковые или различные атом галогена,

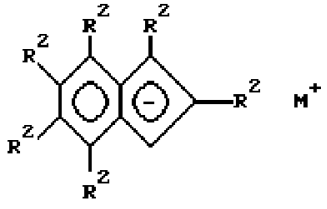
отличающийся тем, что осуществляют взаимодействие соединения формулы II



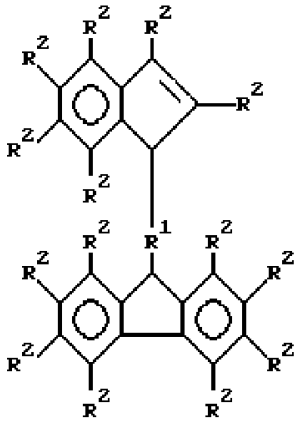
с соединением формулы III X R' X с образованием соединения формулы IV



которое вводят во взаимодействие с соединением формулы V



с образованием соединения формулы VI



где R^1 и R^2 имеют указанные для формулы I значения;

X нуклеофильная отщепляемая группа, например, атом галогена или о-тозил;

M щелочной металл,

затем полученный продукт реакции формулы VI вводят во взаимодействие с соединением формулы VIII

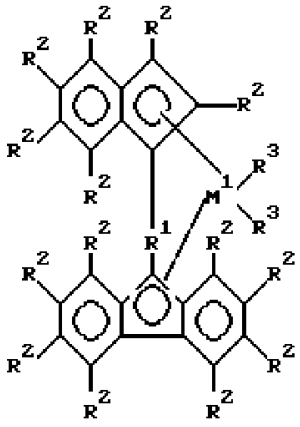
VIII M^1R^3,

где R^3 атом галогена;

M^1 имеет указанные для формулы I значения,

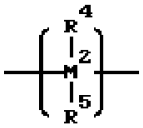
с образованием целевого продукта реакции.

6. Способ получения мостиковых хиральных металлоценов общей формулы I



где M^1 цирконий или гафний;

R^1 остаток формулы



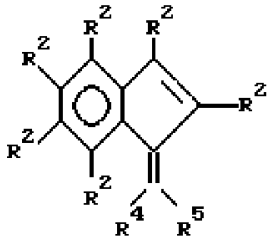
где M^2 углерод, кремний;

R^4 и R^5 одинаковые или различные низший алкил;

остатки R^2 водород;

остатки R^3 одинаковые или различные атом галогена,

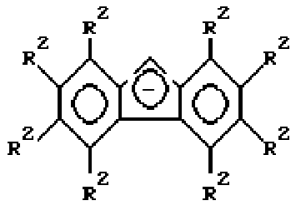
отличающийся тем, что осуществляют взаимодействие соединения формулы VII



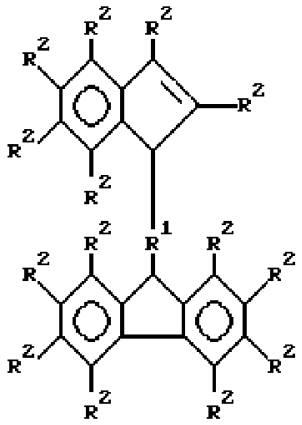
RU 2081876 C1

RU 2081876 C1

с соединением формулы II



с образованием соединения формулы VI



в которой заместители имеют указанные для формулы I значения, затем продукт реакции формулы VI вводят во взаимодействие с соединением формулы VIII

$M'X'_4$

где X' атом галогена;

M^1 имеет указанные для формулы I значения,

с образованием целевого продукта реакции.

RU 2081876 C1

RU 2081876 C1