



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 2/22 (2024.08); B01J 31/22 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2023133203, 14.12.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.12.2023Дата регистрации:
23.10.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.12.2023

(45) Опубликовано: 23.10.2024 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 29,
ИНХС РАН, зав. группой патентных
исследований и патентной защиты Заславской
Г.Ф.

(72) Автор(ы):

Нифантьев Илья Эдуардович (RU),
Виноградов Александр Андреевич (RU),
Виноградов Алексей Андреевич (RU),
Киселев Артем Витальевич (RU),
Ивченко Павел Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

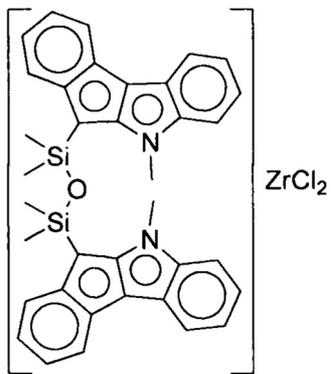
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 8207390 B2, 26.06.2012. US
9234150 B2, 12.01.2016. RU 2770834 C1,
22.04.2022. RU 2731901 C1, 09.09.2020. RU
2652118 C2, 25.04.2018. RU 2781374 C1,
11.10.2022. Пыа Е. Nifant'ev ET AL, Synthesis of
zirconium(iii) complex by reduction of
O[SiMe2(h5-C5H4)]2ZrCl2 and its selectivity in
catalytic dimerization of hex-1-ene, Mendeleev
Commun., 2018, (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛИДЕНОВОГО ДИМЕРА АЛЬФА-ОЛЕФИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области промышленного получения винилиденовых димеров α -олефинов, исходных соединений для производства основ моторных масел и смазок и других продуктов малотоннажной химии, и может быть использовано в нефтехимической промышленности и в органическом синтезе. Заявлен способ получения винилиденового димера α -олефина общей формулы $RCH_2CH_2C(=CH_2)R$ путем димеризации α -олефина $RCH=CH_2$, где $R=C_6H_{13}-C_{10}C_{21}$, в присутствии катализатора, полученного из прекатализатора - цирконоцендихлорида общей формулы O

$(SiMe_2L)_2ZrCl_2$, активированного последовательно триалкилалюминием и перфторарилборатом $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$, в котором в качестве цирконоцендихлорида используют комплекс, характеризующийся наличием двух индено[2,1-b]индольных фрагментов, связанных $-SiMe_2OSiMe_2-$ мостиком и структурной формулой:



при мольном соотношении компонентов в активации прекатализатор: триалкилалюминий: перфторарилборат равном 1:30:1,1, а димеризацию проводят при температуре 100-120°C и при мольном соотношении $[\alpha\text{-олефин}]/[\text{Zr}]=30000:1$. В качестве α -олефина используют октен-1, децен-1, додецен-1. Технический результат: увеличение конверсии α -олефинов (превышающей 93%), увеличение выхода димеров α -олефинов (превышающего 86%) и пониженный выход побочных продуктов. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 10 пр.

(56) (продолжение):

28, 467-469. US 11661465 B2, 30.05.2023. US 7763562 B2, 27.07.2010.

R U 2 8 2 9 0 5 4 C 1

R U 2 8 2 9 0 5 4 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C07C 2/22 (2024.08); B01J 31/22 (2024.08)

(21)(22) Application: **2023133203, 14.12.2023**

(24) Effective date for property rights:
14.12.2023

Registration date:
23.10.2024

Priority:

(22) Date of filing: **14.12.2023**

(45) Date of publication: **23.10.2024 Bull. № 30**

Mail address:

**119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr-kt, 29,
INKHS RAN, zav. gruppoj patentnykh issledovanij
i patentnoj zashchity Zaslavskoj G.F.**

(72) Inventor(s):

**Nifantev Ilya Eduardovich (RU),
Vinogradov Aleksandr Andreevich (RU),
Vinogradov Aleksej Andreevich (RU),
Kiselev Artem Vitalevich (RU),
Ivchenko Pavel Vasilevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

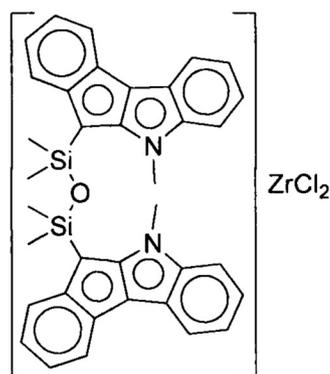
**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo
Krasnogo Znameni Institut neftekhimicheskogo
sinteza im. A.V. Topchieva Rossijskoj akademii
nauk (INKHS RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING VINYLIDENE ALPHA-OLEFIN DIMER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of industrial production of vinylidene dimers of α -olefins, starting compounds for the production of motor oil bases and lubricants and other low-tonnage chemistry products, and can be used in the petrochemical industry and in organic synthesis. Disclosed is a method of producing a vinylidene dimer of α -olefin of general formula $RCH_2CH_2C(=CH_2)R$ by dimerisation α -olefin $RCH=CH_2$, where $R=C_6H_{13}-C_{10}C_{21}$, in the presence of a catalyst obtained from a pre-catalyst – zirconocene dichloride of general formula $O(SiMe_2L)_2ZrCl_2$, activated successively with trialkylaluminium and perfluoroaryl borate $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$, in which the zirconocene dichloride used is a complex characterized by the presence of two indeno[2,1-b]indole fragments linked by a $-SiMe_2OSiMe_2-$ bridge and the structural formula:



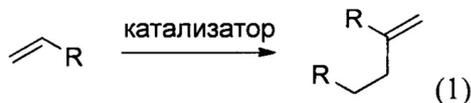
with molar ratio of components in activation of pre catalyst : trialkylaluminium : perfluoroaryl borate equal to 1:30:1.1, and dimerisation is carried out at temperature of 100-120 °C and at molar ratio $[\alpha\text{-olefin}]/[Zr]=30,000:1$. As α -olefin, octene-1, decene-1, dodecene-1 are used.

EFFECT: increased conversion α -olefins (exceeding 93%), increased output of dimers of α -olefins (exceeding 86%) and reduced output of by-products.

2 cl, 1 tbl, 10 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Изобретение относится к области промышленного получения ненасыщенных углеводородов, винилиденовых димеров α -олефинов общей формулы $RCH_2CH_2C(=CH_2)R$, путем каталитической димеризации α -олефинов $RCH=CH_2$ по реакции (1) и может
 5 быть использовано в органическом синтезе и в производстве продуктов малотоннажной химической промышленности.



Винилиденовые димеры α -олефинов находят использование в синтезе основ и компонентов моторных масел и смазок (J. Appl. Polym. Sci. 111 (2009) 273, патент US 7402610 B2, A61K 31/20, C07C 59/00, опубл 22.07.2008; патент US 7838692 B2, C07D 317/12, опубл 23.11.2010; патент US 7847030 B2, C07C 211/55, C07C 2/08, C07C 2/06, C08F 88/02, C08F 8/32 опубл 07.12.2010; патент US 8168838 B2, C10M 105/04, C07C 9/22, опубл 01.05.2012; US 9206095 B2, C07C 2/02; C10L 1/16, опубл 08.12.2016; патент US 9234150 B2, C10M 105/04, C10M 107/02, C10M 107/10, C10M 169/04, C10M 103/00, C10M 105/32; C10M 169/02; C10M 171/02, C10M 111/04, опубл 12.01.2016; патент US 9243201 B2, C10M 107/46, C10M 105/72, C10M 105/18, опубл 26.01.2016; патент US 10584083 B2, C07C 29/00, C07C 29/147, C07C 31/125, опубл 10.03.2020; патент US 10662388 B2, C10M 129/70, C07C 69/612, опубл 26.05.2020; патент US 10711216 B2, C10M 105/34, C07C 69/003, C07C 69/007, C07C 67/08, +10 МПК, опубл 26.05.2020; патент US 10683464 B2, C10M 129/70, C07C 69/003, опубл 16.06.2020), трансмиссионных жидкостей (патентная заявка US 2013029890 A1, C10M 69/04, опубл 31.01.2013), клеевых композиций (Angew. Makromol. Chem. 227 (1995) 159), поверхностно-активных веществ (Fuel 339 (2022) 126961).

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Из существующего уровня технологии известен способ получения винилиденовых димеров α -олефинов с использованием каталитической системы на основе цирконодихлорида $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ (Zr1) и алюминийорганического активатора, продукта гидролиза триметилалюминия (фактически - метилалюмоксана, MAO), взятого
 30 в соотношении от 1:1 до 100:1 к цирконодихлориду. Оптимальным является соотношение от 5:1 до 20:1, в случае гексена-1 и октена-1 достигалась селективность образования димера до 90% и производительность катализатора из расчета на α -олефин до 1600 ч^{-1} (патент US 4658078 A, C17C 2/26, опубл. 14.04.1987).

Недостатком данного метода является низкая активность катализатора, которая требует использования его больших количеств (0,05-0,1% мол.).

Известен способ получения винилиденовых димеров α -олефинов с использованием каталитической системы на основе цирконодихлорида $(C_5H_5)_2ZrCl_2$, активированного 1-10 экв. MAO (J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 4715, Inorg. Chim. Acta 270 (1998) 1) при соотношении α -олефин/Zr до 1000:1, выход димеров достигал 90% через 24 часа реакции при 20°C .

Известен способ получения винилиденового димера децена-1 с использованием каталитической системы на основе цирконодихлорида $(C_5H_5)_2ZrCl_2$, активированного 10 экв. MAO, и проведением реакции при 50°C в присутствии Et_2AlCl (2 экв.) при соотношении [децен-1]/[Zr]=1000 (заявка US 20110251445, C07C 11/00, опубл. 13.10.2011). Через 20 часов реакции был достигнут 81% выход димера децена-1.

Известен способ получения винилиденовых димеров α -олефинов, отраженный в

патенте RU 2652118 C2, C07C 2/32, B01J 31/22, опубл. 25.04.2018. В данном источнике описан способ получения каталитической системы для получения винилиденовых олефинов путем взаимодействия $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ или замещенных цирконоцендихлоридов общей формулы $[X(C_5H_4)_2ZrCl_2]$ (где X - мостиковая группа, связывающая

циклопентадиенильные кольца и имеющая количество звеньев от двух до трех), характеризующихся величиной диэдрального угла между циклопентадиенильными кольцами $\alpha=51-53,5^\circ$, с алюминийорганическими соединениями и способ получения винилиденовых олефинов общей формулы $RCH_2CH_2C(=CH_2)R$ димеризацией α -олефинов $RCH=CH_2$ в присутствии полученной каталитической системы. Взаимодействие с алюминийорганическими соединениями осуществляли сначала с триизобутилалюминием, а затем с метилалюмоксаном. Селективность образования винилиденовых димеров α -олефинов повышалась при введении в реакционную смесь алкилалюминийхлоридов или хлорорганических соединений, максимальную селективность в димеризации продемонстрировал цирконоцен с $-SiMe_2OSiMe_2-$ мостиком (Zr3).

Недостатками данного технического решения являются умеренная эффективность катализатора (использовалось 0,05 мол.% комплекса циркония по отношению к α -олефину, соотношение $[\alpha\text{-олефин}]/[Zr]=2000$).

Известен способ получения винилиденовых димеров α -олефинов с использованием каталитической системы на основе цирконоцендихлорида $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ и проведением реакции при мольном соотношении $[Zr]:[Алюминийорганическое\ соединение]:[MAO]:[алкен-1]=1:3:(30-40):(100-2500)$, при температуре $40-55^\circ C$ и атмосферном давлении в течение 30 минут в толуоле или бензоле (патент RU 2770834 C1, C07C 2/14, C07C 2/32, C07C 11/02, опубл. 22.04.2022).

Недостатками данного способа являются использование дополнительного растворителя и низкая эффективность каталитической системы (использовалось 0,04 мол.% комплекса циркония по отношению к α -олефину, соотношение $[\alpha\text{-олефин}]/[Zr]=2500$).

Общий недостаток вышеперечисленных способов получения винилиденовых димеров α -олефинов заключается в применении каталитических систем при низких соотношениях α -олефин/катализатор (не более 2500:1), и необходимости использования существенных количеств активатора MAO. К недостаткам можно отнести и тот факт, что производство MAO в РФ отсутствует, и в настоящее время его импортируют.

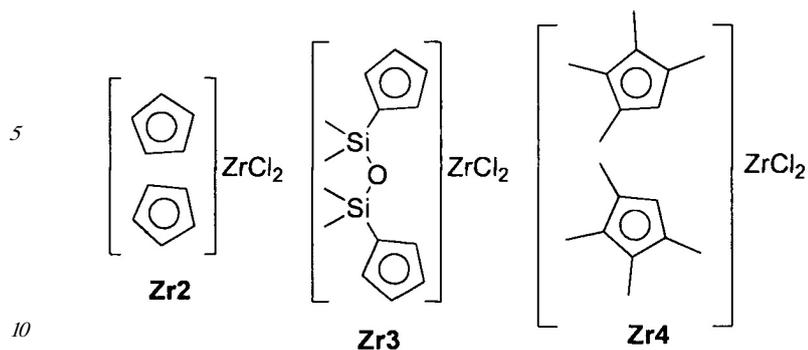
По этой причине перспективно применение боратных активаторов в сочетании с доступным триалкилалюминием.

Так, известен способ получения винилиденового димера децена-1 с использованием каталитической системы на основе диметилсиллилбис(тетрагидроинденил) диметилциркония в присутствии триоктилалюминия и $[C_6H_5NMe_2][B(C_6F_5)_4]$ (патент US 9234150 B2, C10M 105/04, C10M 107/02, опубл. 12.01.2016).

Несмотря на высокую производительность, процесс характеризуется низкой селективностью, как с точки зрения соотношения олигомеров, так и с точки зрения содержания винилиденового изомера в димерной фракции, не превышающего 40%.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения винилиденового димера α -олефина, описанный в патенте US 8207390 B2, C07C 2/22, опубл. 26.06.2012, который осуществляют с использованием каталитических систем на основе широкого набора цирконоцендихлоридов, предварительно активированных триоктилалюминием и перфторарилборатом

$[C_6H_5NMe_2][B(C_6F_5)_4]$.



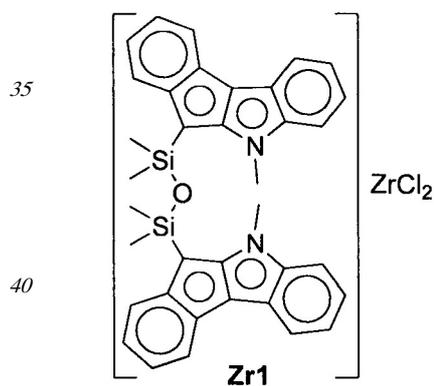
Максимальная селективность димеризации (80%) была достигнута для комплекса $(Me_4Cp)_2ZrCl_2$ (Zr4) при соотношении $[\alpha\text{-олефин}]/[Zr]=12600$.

15 Недостаток прототипа - недостаточно высокие конверсия α -олефина в димер α -олефина и селективность образования доли димера α -олефина ($CO=2$) по отношению к более высоким олигомерам.

РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

20 Задача предлагаемого изобретения заключается в разработке способа димеризации α -олефинов с образованием димеров олефинов формулы $RCH_2CH_2C(R)=CH_2$, позволяющего увеличить конверсию α -олефина в димер α -олефина и селективность образования доли димера α -олефина ($CO=2$) по отношению к более высоким олигомерам и обеспечивающего проведение реакции в отсутствие дополнительных растворителей при высоком соотношении α -олефин/катализатор (более 20000:1).

25 Поставленная задача решается тем, что предложен способ получения винилиденового димера α -олефина общей формулы $RCH_2CH_2C(=CH_2)R$ путем димеризации α -олефина $RCH=CH_2$, где $R=C_6H_{13}-C_{10}C_{21}$, в присутствии катализатора, полученного из прекатализатора - цирконоцендихлорида общей формулы $O(SiMe_2L)_2ZrCl_2$, последовательно активированного триалкилалюминием и перфторарилборатом-
30 $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$, в котором в качестве цирконоцендихлорида используют комплекс, характеризующийся наличием двух индено[2,1-b]индольных фрагментов, связанных $-SiMe_2OSiMe_2-$ мостиком и структурной формулой:



при мольном соотношении компонентов в активации прекатализатор: триалкилалюминий: перфторарилборат равно 1:30:1,1, а димеризацию проводят при температуре 100-120°C и при соотношении $[\alpha\text{-олефин}]/[Zr]=30000:1$.

В качестве α -олефина используют октен-1, децен-1, додецен-1.

Технические результаты, которые позволяет получить предлагаемое изобретение:

- достижение конверсии α -олефина в димер α -олефина с высоким выходом - превышающем 93% при проведении процесса с применением каталитической системы в малых количествах (менее 0,005 мол.%) при соотношении $[\alpha\text{-олефин}]/[\text{Zr}]=30000:1$ и практически без образования тримеров и высших олигомеров α -олефина, при

5 максимальном выходе димера α -олефина по прототипу равном 80% при соотношении $[\alpha\text{-олефин}]/[\text{Zr}]=12600$;

- высокая селективность образования доли димера α -олефина ($\text{CO}=2$) по отношению к более высоким олигомерам ($\text{CO}=3$ и выше) превышающая 86%, в сравнении с долей димеров α -олефинов по прототипу, не превышающей 60%.

10 ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Ниже приведен пример получения цирконоцена Zr1 по настоящему изобретению.

5-Метил-5,6-дигидроиндено[2,1-b]индол получают в соответствии с методикой, ранее описанной в работе [D. Brown и др., Tetrahedron 47 (1991) 4383].

15 Получение 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(5-метил-5,6-дигидроиндено[2,1-b]индол-6-ил) дисилоксана (лиганда - предшественника цирконоцена Zr1).

К охлажденному до -20°C раствору 5-метил-5,6-дигидроиндено[2,1-b]индола (4,39 г, 20 ммоль) в эфире (50 мл) прибавили 2,2 М раствор *n*-бутиллития в гексане (9,6 мл, 21 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 2 часа, затем охладили до -40°C и быстро прибавили раствор 1,3-дихлор-1,1,3,3-

20 тетраметилдисилоксана в эфире (30 мл). Смеси дали нагреться до комнатной температуры и перемешивали 12 часов. Далее прибавили 20 мл воды, органическую фазу отделили, промыли водой (3 по 20 мл), высушили над MgSO_4 и упарили при

25 пониженном давлении. Остаток от упаривания перекристаллизовали из этанола. Выход 4,09 г (72%), полученный лиганд представляет собой желтоватый мелкокристаллический порошок.

Получение $[\mu\text{-}1,1,3,3\text{-тетраметил-}1,3\text{-дисилоксан-}1,3\text{-бис}(\eta^5\text{-}5\text{-метил-}5,6\text{-дигидроиндено[}2,1\text{-b]индол-}6\text{-ил})\text{]дихлороциркония (IV)}$ (прекатализатор Zr1).

30 К охлажденной до -20°C суспензии 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис(5-метил-5,6-дигидроиндено[2,1-b]индол-6-ил)дисилоксана (3,39 г, 5,96 ммоль) в смеси Et_2O (150 мл) - ТГФ (4,8 мл) прибавили 2,5 М раствор *n*-бутиллития в гексане (5 мл, 12,5 ммоль). Полученной смеси дали нагреться до комнатной температуры, перемешивали 12 часов. Растворители удаляли при пониженном давлении. Добавили 150 мл толуола, охладили реакционную смесь до -40°C и прибавили ZrCl_4 (1,38 г, 5,96 ммоль). Смеси давали

35 нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 12 часов. После удаления растворителей, прибавили CH_2Cl_2 (100 мл), раствор отфильтровывали и удалили хлористый метилен при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовали из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-гексан}$ 1/4.

40 Получили 0,39 г (9%) комплекса Zr1. ^1H ЯМР (400 МГц, CD_2Cl_2 , 20°C) δ : 7.76-7.66 (мультиплет, 6H); 7.33 (дублет, $^3\text{J}=7.1$ Гц, 2H); 7.27 (дублет, $^3\text{J}=8.1$ Гц, 2H), 7.21-7.16 (мультиплет, 2H), 6.96 (триплет, $^3\text{J}=6.9$ Гц, 2H); 6.90-6.84 (мультиплет, 2H); 3.77 (синглет, 6H); 0.81 (синглет, 6H); 0.69 (синглет, 6H).

45 Ниже приведены для иллюстрации варианты реализации изобретения. Димеризацию α -олефинов осуществляют по реакции (1). В качестве α -олефинов используют октен-1, децен-1 и додецен-1. Для активации прекатализатора используют двухстадийный способ, под действием ТИБА и затем перфторарилбората ($[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$).

В сравнительных экспериментах используют коммерческий прекатализатор Zr2, а также прекатализатор Zr3, который синтезирован по методике, описанной в работе [J. Organomet. Chem. 501 (1995) 211], и прекатализатор Zr4 - в соответствии с патентом [US 8207390 B2, C07C 2/22, опубл. 26.06.2012].

5 Заявленное изобретение подтверждается следующими примерами, целью которых является лишь иллюстрация вариантов изобретения. Приведенные примеры не являются ограничивающими. Высокую эффективность предлагаемого решения с использованием Zr1 в мольном соотношении $[\alpha\text{-олефин}]/[\text{Zr1}]=30000:1$ иллюстрируют примеры 1-4.

В примерах 5-10 применяют катализаторы сравнения Zr2-Zr4, также взятые в
10 соотношении $[\alpha\text{-олефин}]/[\text{Zr}]=30000:1$.

Данные, полученные в примерах 1-10, обобщены в Таблице 1.

Пример 1. Димеризация октена-1 при 100°C, с использованием прекатализатора Zr1.

В двугорлую колбу, заполненную аргоном и помещенную в термостатируемую баню, внесли октен-1 (336,6 г, 3 моль) и 1М раствор ТИБА в гексане (3 мл, 3 ммоль). Через 5
15 минут внесли цирконоцен Z1 (0,1 ммоль). Через 20 минут после термостатирования внешней бани при 100°C внесли активатор $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (88 мг, 0,11 ммоль, 1,1 экв). Перемешивание продолжали в течение 4 часов, по истечении этого времени состав реакционной смеси, а именно, конверсию октена-1, содержание октена-2, который
20 получается изомеризацией исходного октена-1 в ходе олигомеризации, а также содержание олигомеров со степенями олигомеризации (СО) 2÷5, контролировали методом газо-жидкостной хроматографии.

Пример 2. Димеризация октена-1 проводилась согласно Примеру 1, но с при температуре 120°C.

Пример 3. Димеризация проводилась согласно Примеру 2, с использованием децена-1
25 в качестве α -олефина.

Пример 4. Димеризация проводилась согласно Примеру 2, с использованием додецена-1 в качестве α -олефина.

Пример 5. (Сравнительный). Димеризация октена-1 проводилась согласно Примеру 1, с использованием прекатализатора Zr2.

30 Пример 6. (Сравнительный). Димеризация октена-1 проводилась согласно Примеру 2, с использованием прекатализатора Zr2.

Пример 7. (Сравнительный). Димеризация октена-1 проводилась согласно Примеру 1, с использованием прекатализатора Zr3.

35 Пример 8. (Сравнительный). Димеризация октена-1 проводилась согласно Примеру 2, с использованием прекатализатора Zr3.

Пример 9. (Сравнительный). Димеризация октена-1 проводилась согласно Примеру 1, с использованием прекатализатора Zr4.

Пример 10. (Сравнительный). Димеризация октена-1 проводилась согласно Примеру 2, с использованием прекатализатора Zr4.

40

45

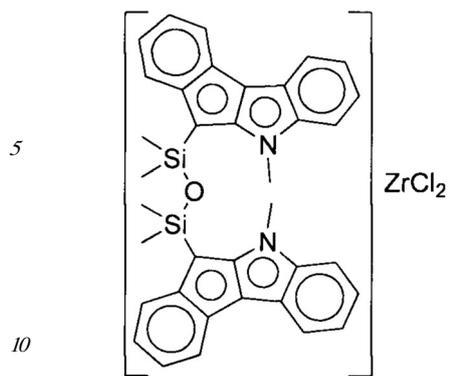
Таблица 1. Результаты экспериментов по димеризации α -олефина при соотношении $[\alpha\text{-олефин}]/[\text{Zr}] = 30000:1$.

№ п/п	Zr комп.	Т, °С	Время, ч	α -олефин	Конв., %	масс.% в реакционной смеси				
						2-алкен	CO=2	CO= 3	CO=4	CO=5
1	Zr1	100	4	октен-1	93.4	2.2	86.5	3.8	0.9	—
2	Zr1	120	4	октен-1	97.4	2.8	90.9	3.7	—	—
3	Zr1	120	4	децен-1	96.3	2.6	90.3	3.4	—	—
4	Zr1	120	4	додецен-1	95.5	2.3	90.2	3.0	—	—
5	Zr2	100	4	октен-1	35.4	2.6	15.4	12.4	4.2	0.7
6	Zr2	120	4	октен-1	26.2	2.9	14.8	5.2	2.5	0.6
7	Zr3	100	4	октен-1	92.2	5.6	31.8	20.1	15.9	14.8
8	Zr3	120	4	октен-1	81.2	5.8	37.4	17.3	10.5	9.8
9	Zr4	100	4	октен-1	78.2	3.5	55.4	16.2	3.1	—
10	Zr4	120	4	октен-1	84.4	3.8	59.6	14.9	5.6	—

Согласно данным, представленным в Таблице 1, в Примерах 1-4 с использованием Zr1 была достигнута более высокая конверсия α -олефина, она превышает 93% при мольном соотношении $[\alpha\text{-олефин}]/[\text{Zr}]=30000:1$. Также наблюдается более высокая селективность образования димера α -олефина (CO=2) по отношению к более высоким олигомерам (CO=3 и выше). Так, доля димеров α -олефинов в реакционной смеси в случае использования катализатора на основе Zr1 превышает 86%, в тех же условиях при использовании катализаторов на основе цирконоценов Zr2-Zr4 доля димеров α -олефинов не превышает 60%.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения винилиденового димера α -олефина общей формулы $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{R}$ путем димеризации α -олефина $\text{RCH}=\text{CH}_2$, где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-C}_{10}\text{C}_{21}$, в присутствии катализатора, полученного из прекатализатора - цирконоцендихлорида общей формулы $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{L})_i\text{ZrCl}_2$, последовательно активированного триалкилалюминием и перфторарилборатом- $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, отличающийся тем, что в качестве цирконоцендихлорида используют комплекс, характеризующийся наличием двух индено [2,1-й]индольных фрагментов, связанных $-\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2-$ мостиком и структурной формулой:



при мольном соотношении компонентов в активации прекатализатор:
 триалкилалюминий: перфторарилборат, равном 1:30:1,1, а димеризацию проводят при
 температуре 100-120°C и при мольном соотношении [α -олефин]/Zr]=30000:1.

15 2. Способ получения винилиденового димера по п. 1, отличающийся тем, что в
 качестве α -олефина используют октен-1, децен-1, додецен-1.

20

25

30

35

40

45