

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

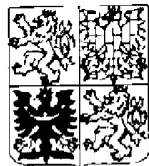
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) číslo dokumentu:

3955-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02. 12. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.12.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/996854**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 F 7/18
C 08 F 4/642

(71) Přihlašovatel:

MONTELL NORTH AMERICA INC.,
Wilmington, DE, US;

(72) Původce:

Stewart Constantine A., Wilmington, DE,
US;
Evain Eric J., Wilmington, DE, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1,
Praha 4, 14000;

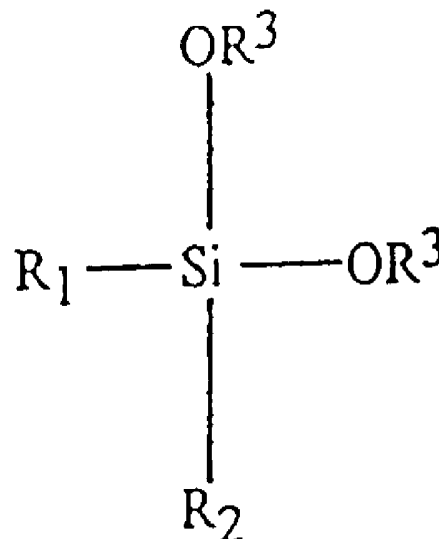
(54) Název přihlášky vynálezu:

Aminosilan a katalyzátor

(57) Anotace:

Aminosilan, v němž R₁ je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C₁ až C₂₂ atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C₃ až C₂₂ atomů uhlíku, které mohou být nahrazeny nejméně jedním atomem halogenu, R₂ je bis/lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C₁ až C₂₂ atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C₃ až C₂₂ atomů uhlíku/amino, substituovaný piperidinyl, substituovaný pyrrolidinyl, dekahydrochinoliny, 1,2,3,4-tetrahydrochinoliny nebo 1,2,3,4-tetrahydroizochinoliny se substituentem vybraným ze skupiny obsahující alkyl obsahující C₁ až C₈ atomů uhlíku, fenyl, lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C₁ až C₈ atomů uhlíku substituovaný fenylem a trimethylsililem za podmínky, že když je substituentem alkyl obsahující C₁ až C₈ atomů uhlíku, musí být přítomny alespoň dvě takové substituenční skupiny a R₁ musí obsahovat halogen a R₃ je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C₁ až C₈ atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C₃ až C₈ atomů uhlíku. Aminosilan s alkylovým aluminiovým prostředkem a pevnou složkou

obsahující titanový prostředek, který má alespoň jednu titanohalogenovou vazbu a elektronový donor, oba nesené aktivovaným bezvodým dihalogenidem obsahujícím hořčík vytváří katalyzátor k polymeraci olefinů.



CZ 3955-98 A3

AMINOSILAN A KATALYZÁTOR

Oblast techniky

Vynález se týká Ziegler-Natta katalyzátorových systémů, které užívají elektronový donor, v němž amin nahradil silanový elektronový donor jako ko-katalyzátorovou složku. Olefinové polymery produkované takovými katalyzátorovými systémy projevují požadovanou kombinaci vysoké izotakticity a vysokého indexu polydisperzity.

Dosavadní stav techniky

Izotakticita polymeru je důležitá při určování jeho vhodnosti pro dané použití. Izotakticita je často měřena určením hmotnostních procent polymeru rozpustného v xyleny při pokojové teplotě (XSRT) a jejich odečtením od sta procent. Upřednostňuje se izotakticita vyšší než 90, lépe však vyšší než 95.

Index polydisperzity (P.I.) je mírou molekulární hmotnostní distribuce polymeru. Přibližné molekulární hmotnostní rozmezí distribuce (velikost P.I. > 4,0) umožňuje zvýšit rozpustnost, což je výhodné při tepelném zpracování a operacích, při nichž se vytvářejí povlaky a vlákna. Velikost P.I. je 4 je určující pro přibližnou molekulární hmotnostní distribuci. Lépe, je-li P.I. > 4,5, a nejlépe 5 nebo více.

Organosilanové prostředky byly použity v katalyzátorových systémech (1) jako elektronový donor v pevné katalyzátorové složce obsahující prostředek, v němž je halogen vázaný na titan a který je nesený na bezvodém aktivovaném hořečnatém dihalogenidovém prostředku obsahujícím hořčík a (2) jako elektronový donor s ko-katalyzátorovou složkou obsahující organometalický prostředek. Typickými jsou organosilanové prostředky obsahující Si-OR, Si-OCOR nebo Si-NR₂ vazby, kde R je alkyl alkenyl, aryl, arylalkyl nebo cykloalkyl obsahující 1 až 20 atomů uhlíku a Si jako centrální atom. Takové prostředky jsou popsány v U.S. Patent Nos. 4,180,636, 4,242,479, 4,347,160, 4,382,019, 4,435,550, 4,442,276, 4,465,782, 4,473,660, 4,530,912 a 4,560,671, kde jsou použity jako elektronové donory v pevném

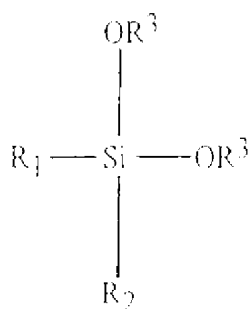
katalyzátorové součásti, a v U.S. Patent Nos. 4,472,524, 4,522,930, 4,560,571, 4,581,342, 4,657,882 a v Evropských patentových přihláškách 45976 a 45977, kde jsou použity jako elektronové donory s ko-katalyzátorem.

U.S. Patent No. 5,102,892 objevuje trifluoropropyl nahrazený silany, které mohou také obsahovat piperidinyl nebo pyrrolidinylovou řadu jako 3,3,3-trifluoropropyl(pyrrolidyl)-dimethoxysilan a 3,3,3-trifluoropropyl(4-methylpiperidyl) dimethoxysilan. Ještě dříve Evropský patentový spis č. 658,577 oznámil, že vlákno připravené z propylenových homopolymerů polymerovaných za použití trifluoropropyl(alkyl)dimethoxy-silanu má nižší vazebnou teplotu a širší rozpětí vazebné teploty než vlákna propylenových homopolymerů polymerovaných za použití katalyzátotů obsahujících obvyklé elektronové donory jako fenyltriethoxysilan, dicyklopentylidimethoxysilan a difenylidimethoxysilan.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je určit nové aminosilany vhodné jako elektronové donory při olefinové polymerizaci katalyzátorových systémů. Dalším předmětem vynálezu je stanovit katalyzátorový systém, který produkuje olefinové polymery obsahující požadovanou kombinaci vysoké izotakticity a vysokého indexu polydisperze.

Z jedné strany se přítomný vynález týká aminosilanových prostředků odpovídajících následujícímu vzorci:



v němž R_1 je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku, které mohou být nahrazeny nejméně jedním atomem halogenu.

R_2 je bis(lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku) amino, substituovaný piperidinyl, substituovaný pyrrolidinyl, dekahydrochinoliny, 1,2,3,4-tetrahydrochinoliny nebo 1,2,3,4-tetrahydroizochinoliny se substituentem vybraným ze skupiny obsahující lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_9 atomů uhlíku, fenyl, lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_9 atomů uhlíku substituovaný fenylem a trimethylsililem za podmínky, že když je substituentem alkyl obsahující C_1 až C_9 atomů uhlíku, musí být přítomny alespoň dvě takové substituenční skupiny a R_1 musí obsahovat halogen, a

R_3 je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_9 atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_8 atomů uhlíku.

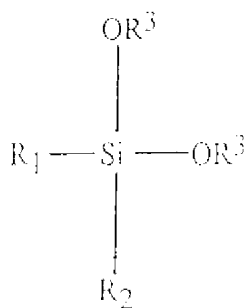
Z druhé strany se tento vynález týká katalyzátoru k polymeraci olefinů obsahujících reakční produkt:

(A) aluminiový alkylový prostředek,

(B) aminosilanové prostředky popsané výše

(C) pevnou složku obsahující titanový prostředek, který má alespoň jednu titanohalogenovou vazbu a elektronový donor, oba nesené aktivovaným bezvodým hořčičkovým dihalogenidovým prostředkem.

Jak je shrnuto výše, aminosilanové prostředky předloženého vynálezu odpovídají následujícímu vzorci.



v němž R_1 je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku, které mohou být nahrazeny alespoň jedním halogenovým atomem.

R_2 je bis(lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku) amino, substituovaný piperidinyl, substituovaný pyrrolidinyl, dekahydrochinoliny, 1,2,3,4-tetrahydrochinoliny, nebo

1,2,3,4-tetrahydrochinolinylyl se substituentem vybraným ze skupiny obsahující lineární nebo rozvětvený alkyl fenyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku, lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_8 atomu uhlíku nahrazený fenylem a trimethylsililem za podmínky, že když substituentem je alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku, musí zde být přítomny alespoň dvě takové substituční skupiny a R_1 musí obsahovat halogen, a

R_3 je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_8 atomů uhlíku.

Je lepší, když R_1 je 3,3,3-trifluoropropyl a R_3 je methyl nebo ethyl. Tyto přednostní ilustrující prostředky zahrnují: 3,3,3-trifluoropropyl(2-trimethylsilylpiperidinylyl)dimethoxysilan, 3,3,3-trifluoropropyl(2-trimethylsilylpyrrolidinylyl)dimethoxysilan, 3,3,3-trifluoropropyl(2-(3-methylfenyl)piperidinylyl)dimethoxysilan, 3,3,3-trifluoropropyl(2-(3-methylphenyl)pyrrolidinylyl)dimethoxysilan, 3,3,3-trifluoropropyl(1,2,3,4-tetrahydrochinolinylyl)dimethoxysilan, 3,3,3-trifluoropropyl(1,2,3,4-tetrahydroizochinolinylyl)dimethoxysilan, 3,3,3-trifluoropropyl (dekahydrochinolinylyl)dimethoxysilan, 3,3,3-trifluoropropyl(bis (2-ethylhexyl)amino)dimethoxysilan a 3,3,3-trifluoropropyl(cis -2,6-dimethylpiperidinylyl)dimethoxysilan.

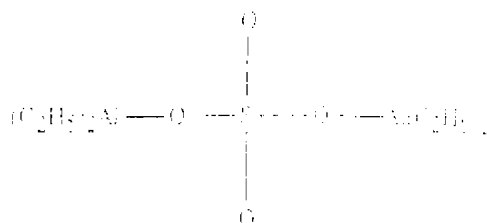
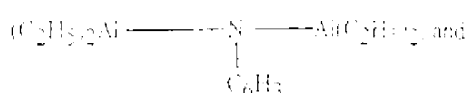
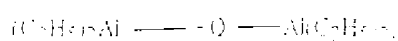
Aminosilany mohou být připraveny vicestupňovým syntézovým způsobem. Prvním krokem je reakce mezi anionem alkanu obsahujícím C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo alkanem substituovaným halogenidem a obchodně dostupným silanem jako tetraalkylorto-silikátem ($SiOR_4$) nebo tetrachlorsilanem. Když je použit tetrachlorsilan, výsledkem je (alkyl)trichlorsilan nebo (alkyl substituovaný halogenidem)trichlorsilan. Tento je upraven na odpovídající (alkyl)trialkoxysilan nebo (alkyl substituovaný halogenidem)trialkoxysilan úpravou vhodným alkoxidem (např. methoxidem nebo ethoxidem). Když je použit tetraalkylorto-silikát, je připraven přímo (alkyl)trialkoxysilan nebo (alkyl substituovaný halogenidem)trialkoxysilan.

Posledním krokem je substituční reakce mezi (alkyl)trialkoxysilanem nebo (alkyl nahrazený halogenidem)trialkoxysilanem a substituovaným sekundárním nebo cyklickým aminem. Anion aminu je vyroben úpravou buď s n-butyliem lithia anebo chloridem izopropylmagnézia. Anion je ponechán, aby reagoval s (alkyl)trialkoxysilanem nebo s (alkyl nahrazený halogenidem)trialkoxysilanem, a tím produkoval aminosilan.

K přípravě některých aminů je nezbytné použít ochrannou skupinu. Vhodnou ochrannou skupinu tvoří tert-butylkarbamát ("BOC"), který byl použit k přípravě 2-trimethylsilylpiperidinu, 2-trimethylsilylpyrrolidinu, 2-(3-methylfenyl)piperidinu a 2-(3-methylfenyl)pyrrolidinu. Skupina BOC byla připojena vytvořením anionu buď z piperidinu nebo pyrrolidinu za použití hydridu sodíku v tetrahydrofuranu. Roztok byl ochlazen na 5 °C a přidán k němu nepatrný zbytek di-tert-butylidikarbonátu. Po dvou hodinách byl roztok vyčištěn v nasyceném bikarbonátu sodném a byly odděleny vrstvy. Organická vrstva byla vysušena pomocí síranu hořečnatého a rozpouštědlo odstraněno rotačním odpařováním. Destilace při změně tlaku poskytla další piperidinyl-N-tert-butylkarbamát (bod varu 95°C, 3 mm Hg, 89% výtěžek) nebo pyrrolidinyl-N-tert-butylkarbamát (bod varu 69 °C, 1 mm Hg, 95% výtěžek).

Aminosilany tohoto vynálezu mohou reagovat s aluminiovým alkylovým prostředkem (A) a pevnou složkou (C), která obsahuje titanový prostředek, jenž má alespoň jednu titano-halogenovou vazbu a elektronový donor, oba prostředky jsou neseny aktivovaným bezvodým dihalogenidem obsahujícím hořčík, aby vytvořily katalyzátory vhodné k olefinové polymeraci.

Al-alkylové prostředky tvořící komponent (A), které neobsahují halogen, zahrnují: Al-trialkyl jako Al-triethyl, Al-triizopropyl, Al-triizobutyl, Al-dialkylhydridy jako Al-diethylhydrid a prostředky obsahující dva nebo více atomů Al vázaných navzájem přes heteroatomy kyslíku dusíku nebo síry jako:



Přednostně Al-alkylovým prostředkem je Al-triethyl

V pevné složce (C) vhodnými příklady titanových prostředků majících alespoň titano-halogenovou vazbu jsou Ti- tetrahalogenidy, zvláště $TiCl_4$. Alkoxyhalogenidy však mohou být použity také.

Prostředky elektronových donorů použité ve složce (C) zahrnují alkyl, aryl a cykloalkylové estery aromatických kyselin, zvláště kyseliny benzoové nebo kyseliny ftalové a jejich derivátů. Specifické příklady zahrnují ethyl benzoát, n-butyl benzoát, p-toluát, diizopropylftalát, di-n-butylftalát, diizobutylftalát a dioktyl-ftalát. Při sloučení s výše uvedenými estery, alkylovými nebo alkarylovými estery, ketony, mono- nebo polyaminy, aldehydy a fosforečnými prostředky jako fosfany a fosforamidy mohou být také využity jako elektronový donor. Estery kyseliny ftalové jsou upřednostňovány.

Aktivní bezvodé dihalogenidy obsahující hořčík tvořící nosič složky (C) jsou dihalogenidy obsahující hořčík ukazující v X-paprsku práškového spektra složky (C) rozšíření nejméně o 30 % nejintenzivnější difrakční linie, která se objevuje v práškovém spektru odpovídajícího dihalogenidu, který má $1 \text{ m}^2/\text{g}$ velikosti plochy, nebo to jsou dihalogenidy obsahující hořčík ukazující X-paprsek práškového spektra, v němž zmíněná nejintenzivnější difrakční linie je nahrazena halogenem s vrcholem intenzity s ohledem na vzdálenost mezi rovinami nejintenzivnější linie a/nebo to jsou dihalogenidy obsahující hořčík, které mají velikost plochy větší než $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Měření velikosti plochy dihalogenidů obsahujících hořčík je prováděno ve složce (C) po úpravě varem 2 hod s $TiCl_4$. Dosažená hodnota je považována za velikost plochy dihalogenidu obsahujícího hořčík. Dihalogenid může být předem aktivován, může být aktivován *in situ* během titanace, může být vytvořen *in situ* z prostředku obsahujícího hořčík, který je schopen tvoření dihalogenidu obsahujícího hořčík, jakmile je upraven pomocí vhodného přechodného kovového prostředku obsahujícího hořčík a pak je aktivován nebo může být vytvořen z dihalogenidového alkanolového adduktu obsahujícího C_1 až C_3 atomu uhlíku a hořčík, v němž molární poměr $MgCl_2$ k alkoholu je 1:1 ku 1:3 stejně jako $MgCl_2 \cdot 3ROH$.

Velmi aktivní formy jsou takové, které ukazují X-paprsek práškového spektra, v němž nejintenzivnější difrakční linie objevující se ve spektru odpovídajícího halogenu, který má $1 \text{ m}^2/\text{g}$ velikosti plochy, je částečně zmenšena ve své intenzitě a

rozšířena k vytvoření světelného kruhu, nebo jsou takové formy, v nichž zmíněná nejintenzivnější linie je nahrazena světelným kruhem, který má vrchol intenzity posunutý s ohledem k vzdálenosti mezi rovinami nejintenzivnější linie. Obecně je velikost plochy výše uvedených forem větší než 30 m²/g až 40 m²/g, a zvláště sem patří rozmezí od 100 m²/g až 300 m²/g.

Aktivní formy jsou také ty, které jsou odvozené od výše uvedených forem tepelnou úpravou složky (C) v inertních uhlovodíkových rozpouštědlech a ukazují v X-paprskovém spektru ostré difrakční linie na místě světelných kruhů. Ostrost nejintenzivnější linie z těchto forem ukazuje v každém případě rozšíření nejméně o 30 % s ohledem na odpovídající linii dihalogenidu obsahujících hořčik, které mají 1 m²/g velikosti plochy.

Vhodnými dihalogenidy obsahujícími hořčik jsou MgCl₂ a MgBr₂ a nejvhodnějším je MgCl₂. Obsah halogenidů ve vodě je obecně méně než 1 % hmotnostní procento.

Halogenidy obsahující titan nebo alkoxy halogenidy obsahující titan a elektronovými donory nesenými dihalogenidem obsahujícím hořčik jsou miněny výše uvedené prostředky, které mohou být chemicky nebo fyzikálně vázány na nosiče a neextrahovány ze složky (C) její úpravou varem s 1,2-dichlorethanem po dobu dvou hodin.

Složka (C) může být vyrobena různými způsoby. Jeden způsob spočívá ve společném rozmělnění dihalogenidu obsahujícího hořčik a elektronového donorového prostředku až k produktu, jenž po extrakci pomocí Al-triethylu za standardních podmínek ukazuje velikost plochy větší než 20 m²/g, jak dále už bylo zmíněno u spektra dihalogenidu obsahujícího hořčik, a tento produkt potom reaguje s prostředkem obsahujícím titan.

Další způsoby přípravy pevné katalyzátorové složce (C) jsou popsány v U S Patent No.4,220,554, 4,294,721, 4,315,835 a 4,439,540. tyto metody jsou v tomto dokumentu zahrnuty v rámci odkazu.

Ve všech výše zmíněných způsobech složka (C) obsahuje hořečnatý dihalogenid přítomný v aktivní formě, jak již bylo řečeno výše

Další známé metody, které vedou k vytvoření hořečnatého dihalogenidu v aktivní formě nebo nesených hořečnatých dihalogenidových prostředku obsahujících titan, v

nichž dihalogenid je přítomen v aktivní formě jsou založeny na následujících reakcích:

- (i) reakce Grignardova činidla nebo prostředku MgR_2 (v němž R je hydrokarbylový radikál) nebo komplexů už zmíněných MgR_2 prostředků s Al-trialkylem, s halogenujícím činidlem jako AlX_3 nebo s prostředky AlR_mX_n (X je halogen, R je hydrokarbyl, $m + n = 3$), $SiCl_4$ nebo $HSiCl_3$.
- (ii) reakce Grignardova prostředku se silanolen nebo polysiloxanem, H_2O nebo s alkoholem a další reakce s halogenujícím činidlem nebo s $TiCl_4$.
- (iii) reakce Mg s alkoholem a halovou halogenidovou kyselinou nebo Mg s hydrokarbylovým halogenidem a alkoholem
- (iv) reakce MgO s Cl_2 nebo $AlCl_3$,
- (v) reakce $MgX_2 \cdot nH_2O$ (X=halogen a n je 1-3) s halogenujícím činidlem nebo $TiCl_4$ nebo
- (vi) reakce Mg mono nebo dialkoxidů nebo Mg karboxylátů s halogenujícím činidlem.

Vs složce (C) molární poměr mezi Mg dihalogenidy a halogenovou titanovou sloučeninou jimi nesenou je mezi 1 až 500 a molární poměr mezi zmíněným halogenovým prostředkem obsahujícím titan a elektronovým donorem neseným dihalogenidem obsahujícím hořčík je mezi 0,1 až 50.

Katalyzátor, např. složky (A),(B) a (C), může být přidán do polymeračního reaktoru oddělenými cestami v podstatě současně bez ohledu na to, jestli monomer je už v reaktoru, anebo postupně, pokud monomer je přidáván do polymeračního reaktoru později. Upřednostňuje se předem promíchat složky (A) a (B), pak spojit tuto připravenou směs se složkou (C) před polymerací na dobu od 3 minut až do 10 minut při okolní teplotě.

Olefinový monomer může být přidán před, při anebo po přidání katalyzátoru do polymeračního reaktoru. Upřednostňuje se přidat ho po přidání katalyzátoru

Vodík může být přidán podle potřeby jako řetězové transferové činidlo pro snížení molekulární hmotnosti polymeru. Je možné dosáhnout průtoková rychlost taveniny nad 1500 g za minutu za použití příslušného množství vodíku a vlastní selekce aminosilanového prostředku. Viz příklad IX uvedený níže

Polymerační reakce mohou být provedeny v kašovitém, kapalném nebo v plynném skupenství nebo v kombinaci kapalného a plynného skupenství za použití oddělených reaktorů, všechna tato skupenství mohou být zpracována buď společně nebo postupně.

Polymerace je obecně prováděna při teplotě od 40 až do 90 ° a při atmosférickém nebo vyšším tlaku.

Katalyzátory mohou být předem propojeny malým množstvím olefinového monomeru (předběžná polymerace), který udržuje katalyzátor v suspenzi v uhlovodíkovém rozpouštědle a polymeruje při teplotě 60 °C nebo nižší po dostatečnou dobu potřebnou k vytvoření množství polymeru od 0,5 krát až do 5 krát větší než je hmotnost katalyzátoru.

Předběžná polymerace také může být provedena v kapalném nebo plynném monomeru, v tomto případě vyprodukuje množství polymeru až 1000 krát větší než je hmotnost katalyzátoru.

Vhodné alfa-olefiny, které mohou být polymerovány podle tohoto vynálezu, zahrnují olefiny podle vzorce $\text{CH}_2=\text{CHR}$, kde R je H nebo lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{10} atomů uhlíku jako ethyén, propylén, buten-1, penten-1, 4-methylpenten-1 a okten-1.

Následující příklady jsou předloženy pro ilustraci vynálezu a nejsou zamýšleny jako vyčerpávající.

Pokud není uvedeno v této patentové přihlášce jinak, všechny části a procenta jsou hmotnostní.

Příklady provedení vynálezu

Obecné postupy:

Čistota všech činidel byla potvrzena jak chromatografickou tak spektrofotometrickou analýzou. Příslušná činidla byla vyčištěna před použitím. Všechny bezvodé reakce byly prováděny za přítomnosti v ovzduší suchého dusíku nebo argonu ve skleněném nádobách, které byly sušeny ve vakuu až do zahřátí. Vzduch a vlhkost byly z citlivých roztoků odstraněny irigátorem nebo nerezavějící kanylou. Body varu a tání nebyly korigovány.

NMR spektrum bylo zachyceno spektrometrem Varian Unity 300, který pracuje při 300 MHz. Uvnitř každého tetramethylsilanu nebo protonového zbytku byly zjištěny nečistoty. Informace o ^1H byly zapsány následovně: chemický přenos, (, ppm), multiciplita (s-singlet, d-dublet, t-triplet, q-kvartet, qn-kvintet, m-multiplet), integrace. Informace o ^{13}C NMR jsou zapsány podle chemického přenosu (, ppm). Spektrum infračerveného záření bylo zapsáno na BioRad FT430 homologické řady mid-IR spektrometru za použití KBr destiček a bylo zachyceno podle frekvence absorpce ($\text{v}\cdot\text{cm}^{-1}$).

GC analýzy byly prováděny za použití chromatografu Hewlett Packard model 6890, který používá ionizační detekci plamenem (FID) napojenou na integrátor model HP6890. Při typické analýze 1,0 μl byl vstříknut do injektoru o teplotě 250 °C (štěpný poměr 50:1, hlavní tlak kolony 10 psi, štěpný průtok 106 ml/min, celkový průtok 111 ml/min). Hélium bylo použito jako nosný plyn přes Alltech Heliflex AT-1 kolonu (30 m x 0,32 mm x 0,3 m). Počáteční teplota byla udržována na 50 °C po dobu 2 minut, pak byla zvyšována o 10 °C/min až na konečnou teplotu 300 °C. Detektor FID byl udržován na teplotě 300 °C (40 ml/min H_2 , 400 ml/min vzduchu, konstantní způsob užívající 30 ml/min He).

Byly použity dva GC/MS systémy. Jedním systémem byl Hewlett Packard model 5890 GC napojený na Hewlett Packard model 5970 "mass selective" ("MSD"). Při typické analýze bylo vstříknuto 2,0 μl vzorku do neštěpeného vstřikovaciho ventilu o teplotě 290 °C. Helium bylo použito jako nosný plyn přes HP-1 (Hewlett Packard, 25 m x 0,33 mm x 0,2 μm). Počáteční teplota byla udržována na 75 °C po dobu 4 minut.

Kolona byla zahřívána o 10 °C /min. Nárůst MSD byl 10 - 800 AMU. Spektrum bylo zapsáno jako m/z (relativní výskyt).

Druhým GC/MS systémem byl Hewlett Packard model 6890 GC napojený na Hewlett Packard model 5973 detektor oddělující hmotu. Při typické analýze bylo vstříknuto 1,0 µl vzorku do rozděleného/nerozděleného vstříkovacího ventilu o teplotě 290 °C. Hélium bylo použito jako nosný plyn přes HP-5 (Hewlett Packard, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Počáteční teplota byla udržována na 50 °C po dobu 4 minut. Kolona byla zahřívána o 10 °C /min. Přírůstek hmoty byl 10 - 800 AMU. Spektrum bylo zapsáno jako m/z (relativní nadbytek).

Příklad I:

3,3,3-trifluorpropyl(2-trimethylsilylpiperidinyldimethoxysilan 2-trimethylsilylpiperidinyln-tert-butylkarbamát.

Baňka o objemu 1000 ml byla naplněna piperidinyln-tert-butylkarbamátem (25,0 g, 135 mmol), tetramethylethyldiaminem ("TMEDA", 44 ml, 290 mmol) a bezvodým éterem (300 ml). Obsah byl ochlazen na -78 °C. Sec-butyl lithium (125 ml 1,3M roztoku v cyklohexanu, 162 mmol) bylo přidáváno po dobu 25 minut. Obsah byl míchán 3,5 hodiny při udržování reakční teploty -78 °C. Po 15 minutách byl přidán chlormethylsilan ("TMS-Cl", 21,0 ml, 165 mmol) a obsah byl ponechán zahřátí na pokojovou teplotu a míchán po dobu 18 hodin. Roztok byl přelit do zředěné kyseliny chlorovodíkové (400 ml, 0,2N). Byly odděleny vrstvy a organická vrstva byla promyta 0,2 N HCl (3 x 100 ml) a vysušena (MgSO₄). Odstranění rozpouštědla rotačním odpařováním poskytlo 53,3 g 2-trimethylsilylpiperidinyln-tert-butylkarbamátu: C₁₃H₂₇NO₂Si (mw = 257,44), MS: m/z (relativní výskyt) 200 (18,2), 186 (40,2), 156 (47,7), 128 (26,9), 84 (45,5), 73 (100), 57 (87,3).

2-trimethylsilylpiperidin.

Baňka o objemu 1000 ml byla naplněna 600 ml ethylacetátu a ochlazená na 5 °C. Bezvodý chlorovodík (> 99 %) byl přiveden k varu prostřednictvím ethylacetátu na 15 minut. Chladicí lázeň byla odstraněna a byl přidán 2-trimethylsilylpiperidinyln-tert-butylkarbamát (107 g, 416 mmol). Roztok byl míchán po dobu 18 hodin. Produkt byl extrahován do vody (3 x 200 ml), vrstvy odstraněny a kombinované vodní vrstvy promyty éterem (200 ml). Podíl vody byl ustálen na pH 14 za použití 45% (wt/v)

hydroxidu draslíku a extrahován pomocí éteru (3 x 150 ml). Kombinované organické podíly byly sušeny (MgSO_4) a rozpouštědlo odstraněno rotačním odpařováním. Destilace při sníženém tlaku (bod varu $29\text{ }^\circ\text{C}$, $0,5\text{ mmHg}$) poskytla 2-trimethylsilylpiperidin (17,0 g, 108 mmol, 26% výtěžek, 97,4% čistota GC), $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NSi}$ (mw = 157,33, $^1\text{H NMR}$: (CDCl_3) δ 3,08 (m, 2H), 2,55 (m, 2H), 2,01 (m, 2H), 1,79 (s, 2H), 1,61 - 0,80 (m, 11H), $^{13}\text{C NMR}$: (CDCl_3) δ 49,0, 48,4, 27,6, 27,0, 26,2, -4,4, IR (vlásečnicový povlak) v 2926, 2851, 1440, 1258, 1247, 918, 888, 833, 765, 737, 696, MS: m/z (relativní výskyt) 128 (7,5), 84 (100), 73 (13,8), 56 (17,7), 28 (10,1).

3,3,3-trifluorpropyl(2-trimethylsilylpiperidinyl)dimethoxysilan:

Baňka s kulatým dnem o objemu 500 ml byla naplněna tetrahydrofuranem (300 ml) a chloridem izopropylmagnézia (21,5 ml 2,0M roztoku v THF, 43 mmol). Obsah byl ochlazen na $15\text{ }^\circ\text{C}$. Za 15 minut byl přidán 2-trimethylsilylpiperidin (44,5 mmol) přes tlak vyrovnávající přidavnou nálevku. Chladicí lázeň byla odstraněna a obsah míchán po dobu dvou hodin. 3,3,3-trifluorpropyltrimethoxysilan (3,95 mmol) byl přidán tlak vyrovnávajícím přidavnou nálevkou. Obsah byl přinucen ke zpětnému toku ($65\text{ }^\circ\text{C}$ až $70\text{ }^\circ\text{C}$) na dvě hodiny a reakční průběh byl sledován pomocí GC. Oddělení bylo dokončeno odstraněním THF pomocí rotačního odpařování, přidáním zbytku do éteru (250 ml), filtrací a odstraněním éteru rotačním odpařováním. Čištění bylo dokončeno destilací a poskytlo 3,3,3-trifluorpropyl(2-trimethylsilylpiperidinyl)-dimethoxysilanu (33,5 mmol, 85,0% výtěžek), $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{SiF}_3$ (mw = 343,53), $^1\text{H NMR}$: (CDCl_3) δ 3,5 (s, 6H), 3,1 - 2,9 (m, 2H), 2,2 - 2,0 (m, 2H), 1,8 - 1,35 (m, 5H), 1,32 - 1,15 (m, 1H), 0,9 - 0,7 (m, 2H), 0,1 (s, 9H), $^{13}\text{C NMR}$: (CDCl_3) 127,7 (kvartet, $J = 275\text{ Hz}$), 50,1, 46,2, 42,2, 28,0 (kvartet, $J = 30\text{ Hz}$), 27,8, 23,4, 3,0, 0,2, -4,2, MS: m/z (relativní výskyt) 328 (1,2), 270 (100), 246 (2,2), 155 (6,5), 125 (12,0), 84 (21,5).

Příklad II

3,3,3-trifluorpropyl(2-trimethylsilylpyrrolidinyl)dimethoxysilan-2-trimethylsilylpyrrolidinyl-N-tert-butylkarbamát:

Baňka o objemu byla naplněna pyrrolidinyl-N-tert-butylkarbamátem (23,2 g, 136 mmol), tetramethylethylendiaminem (44 ml, 290 mmol) a bezvodým éterem (300 ml) a ochlazená na $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Za 25 minut byl přidáno sec-butyl lithium (125 ml 1,3M

roztoku v cyklohexanu, 162 mmol). Reagující obsah byl míchán po dobu 3,5 hodiny zatímco teplota byla udržována na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po 15 minutách byl přidán chlortrimethylsilan (21,0 ml, 165 mmol). Obsah byl zahříván na pokojovou teplotu a míchán po dobu 18 hodin. Roztok byl přelit do zředěné kyseliny chlorovodíkové (750 ml, 0,2 NHCl). Vrstvy byly odděleny a organická vrstva byla proprána pomocí 0,2 NHCl (3 x 200 ml), solným roztokem (1 x 250 ml) a sušena (MgSO_4). Odstranění rozpouštědla rotačním odpařováním poskytlo 93 g surového prostředku. Destilace při sníženém tlaku ($85\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $92\text{ }^{\circ}\text{C}$) poskytla 45,9 g (189 mmol, 70% výtěžek) trimethylsilylpyrrolidinyl-N-tert-butylkarbamátu, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}$ (mw = 243,42).

2-trimethylsilylpyrrolidin:

Baňka o objemu 1000 ml byla naplněna 600 ml ethylacetátu a ochlazena na $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bezvodý plynný chlorovodík (99+%) byl přiveden k varu pomocí ethylacetátu na 15 minut. Přívod HCl byl zastaven, chladicí lázeň odstraněna a přidán 2-trimethylsilylpyrrolidinyl-N-tert-butylkarbamát (45,9 g, 189 mmol). Roztok byl míchán po dobu 18 hodin. Do roztoku byla přidána voda (250 ml). Vrstvy byly odděleny a prostředek byl extrahován do vody (3 x 200 ml). Podíl vody byl upraven na pH 14 za použití 45% (wt/v) hydroxidu draselného. Byl přidán éter (200 ml), odděleny vrstvy a vrstva obsahující vodu byla extrahována do éteru (3 x 150 ml). Kombinované organické podíly byly sušeny (MgSO_4) a rozpouštědlo odstraněno rotačním odpařováním. Destilace při sníženém tlaku ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,5 mmHg) poskytla 2-trimethylsilylpyrrolidin (16,0 g, 112 mmol, 64% výtěžek, > 99% ryzost). $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NSi}$ (mw = 143,30). ^{13}C NMR: δ 49,0, 48,9, 28,1, 26,7, -3,3, -3,6, -4,0. IR (vlásečnicový povlak) v 2952, 2866, 2823, 2752, 1423, 1247, 1069, 936, 892, 837, 747, 692, 622. MS: m/z (relativní výskyt) 115 (11,9), 100 (14,9), 73 (10,0), 70 (100), 43 (12,4), 28 (13,2)

3,3,3-trifluorpropyl(2-trimethylsilylpyrrolidinyl)dimethoxysilan

Baňka s kulatým dnem o objemu 500 ml byla naplněna tetrahydrofuranem (300ml) a chloridem izopropylmagnezia (28,25 ml 2M roztoku v THF 56,5 mmol) Obsah byl ochlazen na $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po 15 minutách byl přidán 2-trimethylsilylpyrrolidin (58,0 mmol) tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou. Chladicí lázeň byla odstraněna a obsah byl míchán po dobu dvou hodin. Tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou byl přidán 3,3,3-trifluorpropyltrimethoxysilan (51,3 mmol) Obsah byl přiveden ke zpětnému toku (65

°C až 70 °C) na dvě hodiny a reakční průběh byl sledován pomocí GC. Oddělení bylo dokončeno odstraněním THF pomocí rotačního odpařování, přidáním zbytku do éteru (250 ml), filtrací a odstraněním éteru rotačním odpařováním. Čištění se dokončilo destilací a poskytlo 3,3,3-trifluorpropyl(2-trimethylsilylpyrrolidinyl)-dimethoxysilan (46,7 mmol, 91% výtěžek). $C_{12}H_{26}NO_2Si_2F_3$ (mw = 329,51), 1H NMR: (CDCl₃) δ 3,50 (s, 3H), 3,45 (s, 3H), 3,25 - 3,10 (m, 1H), 2,90 - 2,80 (m, 1H), 2,80 - 2,65 (m, 1H), 2,20 - 1,50 (m, 6H), 0,85 - 0,75 (m, 2H), -0,05 (s, 9H), ^{13}C NMR: (CDCl₃) δ 129,6 (kvartet, J = 275), 50,1, 49,0, 47,6, 46,7, 28,2 (kvartet J = 30), 28,0, 27,5, 2,9, -2,7, ^{29}Si NMR: (CDCl₃) δ 2,07, -34,74, MS: m/z (relativní výskyt) 314 (1,5), 256 (100), 232 (1,7), 155 (3,8), 125 (3,6), 70 (4,2).

Příklad III

3,3,3-trifluorpropyl(2-(3-methylfenyl)-piperidinyl)dimethoxysilan (2-(3-methylfenyl)piperidinyl)-N-tert-butylkarbamát:

Baňka o objemu 500ml byla naplněna piperidinyl-N-tert-butylkarbamátem (18,5 g, 100×10^2 mmol), tetramethylethylen-diaminem (33 ml, 22 mmol) a THF (200 ml). Obsah byl ochlazen na -78 °C. Po 15 minutách bylo přidáno sec-butyl lithium (93 ml 1,3M roztoku v cyklohexanu, 120 mmol). Baňka o objemu 1000 ml byla naplněna THF (200 ml), 3-jodotoluenem (25,7 ml, $2,00 \times 10^2$ mmol), kyanidem mědným (I) (0,896 g, $1,00 \times 10^2$ mmol) a chloridem bis(trifenylfosfinem)paladia (3,5 g, 5,0 mmol). Obsah byl ochlazen na -78 °C Piperidinyl-N-tert-butylkarbamátový anion byl kanylou přemístěn do roztoku jodotoluenu. Reakce byla míchána po dobu 18 hodin a pak zahřáta ke zpětnému toku (75 °C) na dalších 18 hodin. Ochlazený obsah byl přidán do vody (200 ml), vrstvy odděleny a vrstva obsahující vodu byla extrahována pomocí éteru (2 x 150 ml). Sloučené organické podily byly proprány pomocí solného roztoku (3 x 150 ml) a sušeny (MgSO₄). Odstranění rozpouštědla rotačním odpařováním poskytlo 59,5 g surového 2-(3-methylfenyl)piperidinyl-N-tert-butylkarbamátu. $C_{17}H_{25}NO_2$ (mw = 275,39), MS: m/z (relativní výskyt) 275 (0,3), 219 (73,0), 202 (12,4), 174 (97,3), 158 (34,8), 146 (20,6), 132 (14,6), 57 (100).

2-(3-methylfenyl)piperidin:

Baňka o objemu 1000 ml byla naplněna ethylacetátem (600 ml) a ochlazená na 5 °C. Bezvodý plynný chlorovodík (99%) byl přiveden k varu pomocí ethylacetátu na 15

minut. Přívod HCl byl zastaven, chladič lázeň odstraněna a přidán 2-(3-methylfenyl)piperidinyln-tert-butylkarbamát (59,5 g, 216 mmol). Roztok byl míchán po dobu 18 hodin. Do roztoku byla přidána voda (250 ml). Vrstvy byly odděleny a prostředek byl extrahován do vody (3 x 200 ml). Podíl vody byl upraven na pH 14 pomocí 45% hydroxidu draselného (wt/v). Produkt byl extrahován do éteru (4 x 150 ml). Kombinované organické podíly byly vysušeny (MgSO₄) a rozpouštědlo odstraněno rotačním odpařováním. Destilace při sníženém tlaku (75 °C až 90 °C, 0,3 mmHg) poskytla 2-(3-methylfenyl)piperidin (10,4 g, 59,3 mmol, 27,5% výtěžek, C₁₂H₁₇N (mw = 175,27), ¹H NMR δ (CDCl₃) 7,2 – 7,0 (m, 4H), 3,5 (m, 1H), 3,1 (m, 1H), 3,7 (t, 1H), 2,3 (s, 3H), 1,9 – 1,4 (m, 7H); ¹³C NMR: δ (CDCl₃) 145,4, 137,6, 128,0, 127,5, 127,0, 123,5, 62,1, 47,6, 34,8, 25,6, 25,3, 21,4. IR (vlásečnicový povlak) v 3319, 3267, 3022, 2924, 1932, 1855, 1777, 1680, 1441, 1323, 1108, 783, 701. MS:m/z (relativní výskyt) 175 (35,7), 160(10,4), 146 (45,0), 132 (34,6), 118 (100), 91 (31,7), 84 (31,7), 84 (48,4), 56 (7,7), 28 (23,3).

3,3,3-trifluorpropyl(2-(3-methylfenyl)piperidinyln)dimethoxysilan:

Baňka s kulatým dnem o objemu 500 ml byla naplněna tetrahydrofuranem (300 ml) a chloridem izopropylmagnezia (15 ml 2M roztoku v THF, 30 mmol). Obsah byl ochlazen na 15 °C. Po 15 minutách byl přidán 2-(3-methylfenyl)piperidin (34,3 mmol) tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou. Chladič lázeň byla odstraněna a obsah míchán po dobu dvou hodin. Tlak vyrovnávajícím přidavnou nálevkou byl přidán 3,3,3-trifluor-propyltrimethoxysilan (31,1 mmol). Obsah byl přinucen ke zpětnému toku (65 °C až 70 °C) na dvě hodiny a rekční průběh byl sledován pomocí GC. Oddělení bylo dokončeno odstraněním THF rotačním odpařováním, přidáním zbytku do éteru (250 ml) a odstraněním éteru rotačním odpařováním. Čištění bylo dokončeno destilací a poskytlo 3,3,3-trifluorpropyl(2-(3-methylfenyl)piperidinyln)dimethoxysilan (24,1 mmol, 80,4% výtěžek, bod varu 101 °C při 0,2 mm Hg). C₁₇H₂₆NO₂SiF₃ (mw = 361,47), MS: m/z (relativní výskyt) 361 (13,4), 332(3,6), 270 (100), 174 (5,6), 155 (9,1), 125 (12,0), 105 (12,2), 59 (19,4).

Příklad IV

3,3,3-trifluorpropyl(2-(3-methylfenyl)pyrrolidinyl)dimethoxysilan(2-(3-methylfenyl)-pyrrolidinyl)-N-tert-butylkarbamát:

Baňka o objemu 500ml byla naplněna pyrrolidinyl-N-tert-butylkarbamátem (17,3 g, 101 mmol), tetramethylethylendiaminem (33 ml, 220 mmol) a THF (200 ml). Obsah byl ochlazen na -78 °C. Po 15 minutách bylo přidáno sec-butyl lithium (93 ml 1,3M roztoku v cyklohexanu, 120 mmol) a obsah byl míchán při teplotě -78 °C po dobu 3,5 hodiny. Baňka o objemu 1000 ml byla naplněna THF (200 ml), 3-jodotoluenem (25,7 ml, $7,00 \times 10^2$ mmol), kyanidem mědným (I) (0,896 g, 10,0 mmol) a chloridem bis-(trifenylfosfin)paladia (3,5 g, 5,0 mmol). Obsah byl ochlazen na -78 °C. Anion piperidinyl-N-tert-butylkarbamátu byl přenesen kanylou do roztoku jodotoluenu. Reakce byla míchána po dobu 18 hodin a přinucena ke zpětnému toku (75 °C). Obsah byl ochlazen a přidán do vody (200 ml). Vrstvy byly odděleny a vrstva obsahující vodu byla extrahována pomocí éteru (2 x 150 ml). Kombinované organické podíly byly promyty solným roztokem (3 x 150 ml) a sušeny ($MgSO_4$). Odstranění rozpouštědla poskytlo 62,5 g surového produktu. Destilace při sníženém tlaku (145 °C, 0,2 mmHg) poskytla 2-(3-methylfenyl)pyrrolidinyl-N-tert-butylkarbamát (13,3 g, 50,9 mmol, 50% výtěžek): $C_{16}H_{23}NO_2$ (mw = 261,36).

2-(3-methylfenyl)pyrroliden:

Baňka o objemu 1000 ml byla naplněna ethylacetátem (600 ml) a ochlazená na 5 °C. Bezvodý plynný chlorovodík (99%) byl přiveden k varu pomocí ethylacetátu na 15 minut. Přívod HCl byl zastaven, chladicí lázeň odstraněna a byl přidán 2-(3-methylfenyl)pyrrolidinyl-N-tert-butylkarbamát (35,0 g, 134 mmol). Roztok byl míchán po dobu 18 hodin. Byla přidána voda (250 ml), odděleny vrstvy a prostředek extrahován do vody (3 x 200 ml). Vodní podíl byl upraven na pH 14 za použití 45% (wt/v) hydroxidu draselného. Prostředek byl extrahován do éteru (4 x 150 ml). Kombinované organické podíly byly sušeny ($MgSO_4$) a rozpouštědlo odstraněno rotačním odpařováním. Destilace při sníženém tlaku (115 °C až 122 °C, 2 mmHg) poskytla směs 70:30 2-(3-methylfenyl)pyrrolidinu a 2-(3-methylfenyl)pyrrolidenu (14 g, 65% výtěžek).

2-(3-methylfenyl)pyrrolidin:

Tlakový reaktor byl naplněn směsí olefinu/prostředku (14 g), čistým etylalkoholem (140 ml) a oxidem platným (2,8 g, 12 mmol). Reaktor byl doplněn vodíkem (99,99%) k vytvoření tlaku 50 psig. Reakční hmota byla míchána po dobu 18 hodin, během kterých se tlak snížil na 3 psig. Ethylalkohol byl odstraněn destilací za přítomnosti dusíku. Destilace zbytku za sníženého tlaku (63 ° až 74 °C, 0,1 mmHg) poskytla 2-(3-methylfenyl)pyrrolidin (10,8 g, 67 mmol, 77% výtěžek, 97% čistota): $C_{11}H_{15}N$ (mw = 161,24), 1H NMR: $\delta(CDCl_3)$ 7,3 - 6,9 (m, 4H), 4,1 (t, 1H), 3,1 (m, 1H), 2,9 (m, 1H), 2,3 (s, 3H), 2,1 (m, 1H), 1,9 (m, 3H), 1,6(m, 1H), ^{13}C NMR: $\delta(CDCl_3)$ 144,9, 137,9, 128,2, 127,5, 127,2, 123,6, 62,6, 47,0, 34,3, 25,6, 21,4, IR (vlásečnicový povlak) ν 3327, 3014, 2953, 2866, 1937, 1861, 1783, 1399, 781, 709, MS: m/z (relativní výskyt) 160(62,9), 146 (40,5), 132 (100), 118 (92,6), 92 (25,2), 70 (45,3), 43 (6,0), 28 (14,8).

3,3,3-trifluorpropyl(2-(3-methylfenyl)pyrrolidinyl)dimethoxysilan:

Baňka s kulatým dnem o objemu 500 ml byla naplněna tetrahydrofuranem (300 ml) a chloridem izopropylmagnezia (20 ml 2M roztoku v THF, 40 mmol). Obsah byl ochlazen na 15 °C. Po 15 minutách byl přidán 2-(3-methylfenyl)pyrrolidin (39,1 mmol) tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou. Chladicí lázeň byla odstraněna a obsah míchán po dobu 2 hodin. Tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou byl přidán 3,3,3-trifluorpropyltri-methoxysilan (36,3 mmol). Obsah byl přinucen ke zpětnému toku (65 °C až 70 °C) po dobu dvou hodin a reakční průběh byl sledován pomocí GC. Oddělení bylo dokončeno odstraněním THF rotačním odpařováním, přidáním zbytku do éteru (250 ml), filtrací a odstraněním éteru rotačním odpařováním. Čištění bylo dokončeno destilací a poskytlo 3,3,3-trifluorpropyl(2-(3-methylfenyl)pyrrolidinyl)-dimethoxysilan (24,3 mmol, 62,2% výtěžek). $C_{16}H_{24}NO_2SiF_3$ (mw = 347,45), bod varu = 128 °C při 0,2 mmHg, 1H NMR: ($CDCl_3$) δ 7,3 - 6,9 (m, 4H), 4,5 (t, 1H), 3,41 (s, 3H), 3,40 (s, 3H), 3,3 (t,2H), 2,3 (s, 3H), 2,2 - 2,1 (m, 2H), 2,0 - 1,7 (m, 4H), 1,7 - 1,6 (m, 2H), ^{13}C NMR: ($CDCl_3$) δ 147,8, 137,7, 128,1, 127,6 (kvartet, J = 275,9 Hz), 127,2, 126,8, 123,2, 61,7, 50,3, 47,4, 37,0, 34,3, 27,7, (kvartet, J = 30,1 Hz) 21,4, 3,0, MS: m/z (relativní výskyt) 347 (18,0), 318 (8,3), 304 (3,7), 256 (100), 155 (12,0), 125 (15,9), 59 (24,6).

Příklad V

3,3,3-trifluorpropyl(cis-2, 6-dimethylpiperidinyl)dimethoxysilan cis-2,6-dimethylpiperidin:

Baňka s kruhovým dnem o objemu 1000 ml byla naplněna 5M KOH (600ml, 3 moly) a lutidinem (15,0 g, $1,50 \times 10^2$ mmol). Pevná aluminio-niklová slitina byla přidána na 48 hodin (1200 g). Za přítomnosti slitiny se uvolnil plyn a vnitřní teplota stoupla ze 35 °C na 65 °C (na jeden podíl bylo přidáno ne víc než 15 g). Soli byly filtrovány pomocí celitu¹ a filtrační koláč byl promyt éterem a vodou. Vrstvy byly odděleny. Produkt byl extrahován do éteru (3 x 150 ml) a sušen ($MgSO_4$) a poskytl surový 2,6-dimethylpiperidin (8,13 g, 71,2 mmol, 51% výtěžek).

3,3,3-trifluorpropyl(cis-2,6-dimethylpiperidinyl)dimethoxy-silan:

Baňka s kulatým dnem o objemu 500 ml byla naplněna tetrahydro-furanem (300 ml) a chloridem izopropylmagnézia (31ml 2M roztoku v THV, 62 mmol). Obsah byl ochlazen na 15 °C. Po 15 minutách byl přidán cis-2,6-dimethylpiperidin (64 mmol) tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou. Chladicí lázeň byla odstraněna a obsah míchán po dobu dvou hodin. Tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou byl přidán 3,3,3-trifluorpro-pyltrimethoxysilan. Obsah byl přinucen ke zpětnému toku (65 °C až 70 °C) na dvě hodiny a reakční průběh byl sledován pomocí GC. Oddělení bylo dokončeno odstraněním THF rotačním odpařováním, přidáním zbytku do éteru (250 ml), filtrací a odstraněním éteru rotačním odpařováním. Čištění bylo dokončeno destilací a poskytlo 3,3,3-trifluorpropyl(cis-2,6-dimethylpiperidinyl)dimethoxysilan (27,4 mmol, 48% výtěžek). $C_{12}H_{24}NO_2SiF_3$ (mw = 299,40) bod varu = 66 °C při 0,3 mmHg, 1H NMR: ($CDCl_3$) δ 3,5 (s, 6H), 3,4 - 3,3 (m, 2H), 2,2 - 2,0 (m, 2H), 1,9 - 1,7 (m, 1H), 1,6 - 1,4 (m, 5H), 1,2 - 1,0 (m, 6H), 0,8 - 0,7 (m, 2H), ^{13}C NMR: ($CDCl_3$) δ 128 (kvartet, J = 275 HZ), 50.1, 44.2, 31.6, 28.3 (kvartet, J = 30 Hz), 24.6, 20.5, 14.3: MS m/z (relativní výskyt) 299(0,7), 284 (100), 202 (6,7), 155 (7,9), 98 (12,7), 59 (12,5).

1 POZOR: Hořlavý pevný typ Raneyho niklu zůstává v celitu. Tento materiál se na vzduchu vznítí pokud je filtrační koláč vysušený. Pevný zbytek se nejlépe neutralizuje mícháním ve velkém množství zředěné kyseliny dusičné po dobu 48 hodin.

Příklad VI

3,3,3-trifluoropropyl(1,2,3,4-tetrahydrochinolinyl)dimethylsilan:

Baňka s kulatým dnem o objemu 500 ml byla naplněna tetrahydro-furanem (300 ml) a chloridem izopropylmagnezia (30 ml 2M roztoku v THF, 60 mmol). Obsah byl ochlazen na 15 °C. Po 15 minutách byl tlak vyrovnávající přídatnou nálevkou přidán 1,2,3,4-tetrahydrochinolin (60 mmol). Chladicí lázeň byla odstraněna a obsah byl míchán po dobu dvou hodin. Tlak vyrovnávající přídatnou nálevkou byl přidán 3,3,3-trifluoropropyltrimethoxysilan (54,5 mmol). Obsah byl přinucen ke zpětnému toku (65 °C až 70 °C na dvě hodiny a reakční průběh byl sledován pomocí GC. Oddělení bylo dokončeno odstraněním THF rotačním odpařováním, přidáním zbytku do éteru (250 ml), filtrací a odstraněním éteru rotačním odpařováním. Čištění bylo dokončeno destilací a poskytlo 3,3,3-trifluoropropyl(1,2, 3,4-tetrahydrochinolinyl)dimethoxysilan (54 mmol, 99% výtěžek). $C_{14}H_{20}NO_2SiF_3$ (mw % 319,39) bod varu = 110 °C při 0,35 mmHg, 1H NMR: ($CDCl_3$) δ 7,1 - 6,4 (m, 4H), 3,6 - 3,2 (m, překrývající singlet, 8H), 2,9 - 2,7 (m, 2H), 2,2 - 1,7 (m, 4H), 1,3 - 0,7 (m, 2H) ^{13}C NMR: ($CDCl_3$) δ 130.2, 129.6, 128 (kvartet, J = 272 Hz), 126.8, 126.5, 119.2, 117.0, 50.5, 43.5, 27.8 (kvartet, J = 30 Hz), 23.8, 22.4, 3.4, MS: m/z (relativní výskyt) 319 (100), 222 (11.7), 190 (6.5), 182 (6.2), 155 (10.7), 132 (55.0), 125 (21.8), 117 (12.1), 59 (32.6).

Příklad VII

3,3,3-Trifluoropropyl(1,2,3,4-tetrahydroizochinolinyl)dimethoxysilan:

Baňka s kulatým dnem o objemu 500 ml byla naplněna tetrahydrofuranem (300 ml) a chloridem izopropylmagnézia (30 ml 2M roztoku v THF, 60 mmol). Obsah byl ochlazen na 15 °C. Po 15 minutách byl přidán 1,2,3,4-tetrahydroizochinolín (60 mmol) tlak vyrovnávající přídatnou nálevkou. Chladicí lázeň byla odstraněna a obsah míchán dvě hodiny. Tlak vyrovnávající přídatnou nálevkou byl přidán 3,3,3-trifluoropropyltri-methoxysilan (54.5 mmol). Obsah byl přinucen ke zpětnému toku (65 °C až 70 °C) na 2 hodiny a reakční průběh byl sledován pomocí GC. Oddělení bylo dokončeno odstraněním THF rotačním odpařováním, přidáním zbytku do éteru (250 ml), filtrací a odstraněním éteru rotačním odpařováním. Čištění bylo dokončeno destilací a poskytlo 3,3,3-trifluoropropyl (1,2,3,4tetrahydroizochinolinyl)dimethoxysilan

(54 mmol, 99% výtěžek). $C_{14}H_{20}NO_2SiF_3$ (mw = 319.39) bod varu = 98 °C při 0.3 mmHg, 1H NMR: ($CDCl_3$) δ 7.2 - 6.9 (m, 4H), 4.2 - 4.0 (d, 2H), 3.6 - 3.4 (s, 6H), 3.3 - 3.1 (dt, 2H), 2.8 - 2.6 (m, 2H), 2.2 - 1.9 (m, 2H), 0.9 - 0.8 (m, 2H), ^{13}C NMR: ($CDCl_3$) δ 135.9, 135.1, 129.4, 128 (kvartet J = 275 Hz), 126.0, 125.9, 125.8, 50.4, 46.5, 42.1, 29.9, 28 (kvartet, J = 30 Hz), 2.8, MS: m/z (relativní výskyt) 319 (38.3), 318 (100), 222 (7.9), 132 (21.0), 104 (21.4), 79 (9.8), 59 (13.4).

Příklad VIII

Příklad VIII

3,3,3-trifluorpropyl(dekahydrochinolinyldimethoxysilan:

Baňka s kulatým dnem o objemu 500 ml byla naplněna tetrahydro-furanem (300 ml) a chloridem izopropylmagnezia (28.75 ml 2M roztoku v THF, 57,5 mmol). Obsah byl ochlazen na 15 °C. Po 15 minutách byl přidán dekahydrochinolin (57,5 mmol) tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou. Chladicí lázeň byla odstraněna a obsah míchán 2 hodiny. Tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou byl přidán 3,3,3-trifluorpropyltrimethoxysilan (52,3 mmol). Obsah byl přinucen ke zpětnému toku (65 °C až 70 °C) na 2 hodiny a reakční průběh byl sledován pomocí GC. Oddělení bylo dokončeno odstraněním THF rotačním odpařováním, přidáním zbytku do éteru (250 ml), filtrací a odstraněním éteru rotačním odpařováním. Čištění bylo dokončeno destilací a poskytlo 3,3,3-trifluorpropyl(dekahydrochinolinyldimethoxy-silan (53,1 mmol, kvantitativní výtěžek). $C_{14}H_{26}NO_2SiF_3$ (mw = 325.44) bod varu = 103 °C při 1.0 mmHg 1H NMR: ($CDCl_3$) δ 3.5 (s, 6H) 3.1 - 2.7 (m, 3H), 2.2 - 1.9 (m, 3H), 1.8 - 1.1 (m, 12H), 0.9 - 0.7 (m, 2H), ^{13}C NMR: ($CDCl_3$) δ 127.9 (kvartet, J = 275 Hz), 52.6, 50.4, 38.2, 36.9, 29.0, 28.5, 27.8 (kvartet, J = 30 Hz), 26.4, 26.3, 20.5, 3.1, MS: m/z (relativní výskyt) 325 (14.3), 282 (100), 228 (4.1), 125 (6.8), 96 (11.3), 59 (12.6).

Příklad IX

3,3,3-trifluorpropyl(bis(2-ethylhexyl)aminodimethoxysilan:

Baňka s kulatým dnem o objemu 500 ml byla naplněna tetrahydro-furanem (300 ml) a chloridem izopropylmagnezia (25 ml 2.0M roztoku v THF, 50 mmol). Obsah byl ochlazen na 15 °C. Po 15 minutách byl přidán bis(2-ethylhexyl)amin (50 mmol) tlak vyrovnávající přidavnou nálevkou. Chladicí lázeň byla odstraněna a obsah byl

míchán 2 hodiny. Tlak vyrovnávající přídavnou nálevkou byl přidán 3,3,3-trifluorpropyltrimethoxy -silan (45 mmol). Obsah byl přinucen ke zpětnému toku (65 °C až 70 °C) na 2 hodiny a reakční průběh byl sledován pomocí GC. Oddělení bylo dokončeno odstraněním THF rotačním odpařováním, přidáním zbytku do éteru (250 ml), filtrací a odstraněním éteru rotačním odpařováním. Čištění bylo dokončeno destilací a poskytlo 3,3,3-trifluorpropylbis(2ethylhexyl)aminodimethoxy-silan (44 mmol, 98% výtěžek). $C_{21}H_{44}NO_2SiF_3$ (mw = 427.66) bod varu = 200 °C při 1.4 mmHg, 1H NMR: ($CDCl_3$) δ 3.5 (s, 6H), 2.6 - 2.4 (dd, 4H), 2.2 - 2.0 (m, 2H), 1.6 - 1.1 (m, 18H), 1.0 - 0.7 (m, 14H), ^{13}C NMR: ($CDCl_3$) δ 128 (kvartet, J = 275 Hz), 50.4, 48.5, 39.4, 36.9, 30.8, 29.1, 28.2 (kvartet, J = 30 Hz), 23.2, 14.2, 10.3, 3.2, MS: m/z (relativní výskyt) 328 (100), 230 (25,6), 155 (7.4), 109 (2.9).

Příklad X

Postup polymerace

Aminosilanové prostředky z příkladů I až IX byly použity jako elektronové donory k polymeraci propylenového monomeru. Polymerační reaktor byl zahřán na 70 °C a vyčištěn pomocí pomalého průtoku argonu po dobu 1 hodiny. Reaktor byl pak udržován na 100 psig pomocí argonu při 70 °C a pak vypuštěn. Postup byl 4krát opakován. Reaktor byl potom ochlazen na 30 °C.

Odděleně do aragonem vyčištěné přídavné nálevky byly zavedeny v následujícím pořadí: 75 ml hexanu, 4.47 ml 1.5M roztoku triethylaluminia (TEAL) (0.764 g, 0.0067 mol) v hexanu, přibližně 3.4 ml 0.1M roztoku aminosilanových elektronových donorů (0.00034 mol) z příkladů I - IX a přivedeny do klidu na 5 minut. Z této směsi 35 ml byl přidáno do baňky. Potom 0.0129 g FT4S pevné katalyzátorové složky (halogenid obsahující titan a elektronový donor nesený aktivním $MgCl_2$ prostředku katalyzátorové složky obchodně dostupné u Montell Italia SpA) bylo přidáno do baňky a mícháno vířením 5 minut. Katalytický komplex takto získaný byl zaveden při čištění aragonem do výše uvedeného polymeračního reaktoru při pokojové teplotě. Zbývající hexan(TEAL)silanový roztok byl pak odčerpán z přídavné nálevky do baňky, baňka byla rychle míchána, vyprázdněna do reaktoru a vstřikovací ventil byl uzavřen.

Polymerační reaktor byl pomalu naplněn 2.2 l kapalného propylenu a 0.25 molovými procenty H_2 , zatímco byl protřepáván. Potom byl reaktor zahříván na 70 °C a začala polymerace na asi 2 hodiny při konstantní teplotě a tlaku. Po asi 2 hodinách bylo protřepávání zastaveno a zbývající propylen byl pomalu vypuštěn. Reaktor byl zahřán na 80 °C, čištěn aragonem po dobu 10 minut a pak ochlazen na pokojovou teplotu a otevřen. Polymer byl odstraněn a vysušen ve vakuové sušárně při 80 °C po dobu 1 hodiny před provedením testu.

Pokud není jinak specifikováno vnitřní viskozita polymerů, IV, je měřena v dekalinu při teplotě 135 °C za použití Ubbelohdeova typu viskozimetrové trubice podle metody je J. H. Elliota a kol., J. Applied Polymer Sci., 14,2947-63 (1970). Vzdálenost polymeru je vypočítána podle vzorce:

$$\text{vzdálenost} = \frac{\text{gramy propylenu}}{\text{gramy katalyzátoru}}$$

Procento xylenevých rozpustných látek při pokojové teplotě, % XSRT, polymeru bylo určeno rozpuštěním 2 g polymeru ve 200 ml xylenu při 135 °C, ochlazením v konstantní teplotní lázni na 22 °C a filtrováním skrz rychlý filtrovací papír. Alikvotní zbytek filtrátu byl odpařen do sucha, zvážen a byla vypočítána hmotnostní procenta rozpustné frakce.

Výsledky testů jsou uvedeny v Tabulce 1 níže.

Tabulka 1

Aminosilab	% vodík	Vzdálenost (g pp/g kat)	Vnitřní viskozita (dl/g)	rychlost taveniny	XSRT (wt/%)	P.I.
Příklad I	0	22,353	4,94	0	2,19	
	0,2	47,168	3,7	0,56	3,03	5,6
	0,75	57,767	2,63	3,18	1,93	
	1,5	56,486	1,83	12,49	2,57	4,5
	2,5	55,208	1,57	31,27	2,31	4,6
Příklad II	5	54,222	1,16	98,89	2,6	4,6
	0	21,329	9,4	0,02	2,79	
	0,2	45,487	3,48	0,75	2,21	5,5
	0,75	57,714	2,4	4,29	2,18	
	1,5	54,528	1,82	12,66	2,47	5,2
Příklad III	2,5	53,555	1,48	34,54	2,79	4,9
	5	56,153	1,25	96,27	2,75	4,6
	0	19,805	6,47	0,01	3,39	
	0,2	43,750	2,39	4,3	2,45	5,0
	0,75	51,386	1,56	25,23	2,24	
Příklad IV	1,5	46,818	1,22	88,09	2,74	4,4
	2,5	43,297	1,01	213,06	2,86	4,4
	0	20,952	11,1	0,01	3,43	
	0,2	47,211	2,78	1,6	2,1	4,8
	0,75	52,444	1,95	9,03	2,42	
Příklad IV	1,5	49,285	1,54	30,43	2,42	4,5
	2,5	46,333	1,22	77,65	2,15	4,4
	5	42,755	0,91	307,31	2,85	4,5

Aminosilan	% vodík	Vzdálenost (g pp/g kat)	Vnitřní viskozita (dl/g)	rychlost taveniny	XSKT (wt/%)	P.I.
Příklad V	0	14,601	7.72	0.03	5.15	
	0.2	33,465	2.28	5.04	3.5	6.6
	0.75	41,456	1.58	25.3	2.87	
	1.5	42,391	1.26	75.38	2.95	4.5
	2.5	42,173	1.11	153.6	3	4.7
Příklad VI	0	18,216	6.12	0.03	4.49	
	0.2	45,398	2.04	6.82	2.85	4.5
	0.75	54,857	1.5	29.56	2.77	
	1.5	46,923		74.7	2.94	4.3
	2.5	48,620		96.4	2.85	4.3
Příklad VII	5	42,058		551	2.97	4.4
	0	17,939	6.88	0.03	3.37	
	0.2	37,804	2.05	14.2	2.55	4.4
	0.75	44,151	1.47	32.63	2.45	
	1.5	37,378		101.4	2.64	4.3
Příklad VIII	2.5	39,754		149.3	2.41	4.3
	5	36,090		694.8	2.83	4.2
	0	19,000	10.23	0.01	2.95	
	0.2	40,280	2.57	2.77	2.15	*
	0.75	47,407	1.93	11.75	2.2	
Příklad IX	0	19,655	5.16	0.11	8.27	
	0.2	36,272	2.08	13.24	7.29	4.4
	0.75	40,540	1.21	75	5.94	
	1.5	38,867		179.1	5.86	4.6
	2.5	36,581		344.4	8.48	4.5
	5	33,966		1,598	6.55	4.4

* Neprovedeno

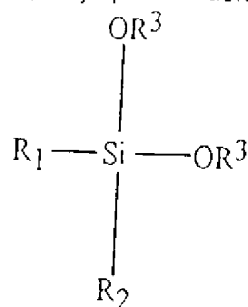
Srovnávací příklad

Polymerační postup byl prováděn za použití 0,25% vodíku a 20/1 poměru Al/Si a s 3,3,3-trifluorpropyl(4-methylpiperidinyl)-dimethoxysilanu užívaného jako aminosilan. Katalyzátor ukázal vzdálenost 43,900 g polypropylenu na gram katalyzátoru. Výsledný polymer měl vnitřní viskozitu 2,35, XSRT 1,51 % a index polydisperzity 4,22.

Další rysy, výhody a zařazení zde objeveného vynálezu budou ihned zřejmé při provádění běžným odborníkem po přečtení předchozího popisu. V tomto ohledu bylo specifické zařazení vynálezu popsáno značně podrobně, variace a modifikace tohoto zařazení mohou být prováděny bez odchylek od podstaty a záměru vynálezu jak jsou popsány a nárokovány.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Aminosilan vyznačující se tím, že je podle následujícího vzorce:



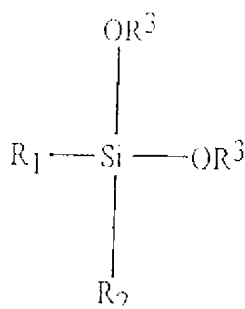
v němž R_1 je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku, které mohou být nahrazeny nejméně jedním atomem halogenu,

R_2 je bis(lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku)amino, substituovaný piperidinyl, substituovaný pyrrolidinyl, dekahydrochinoliny, 1,2,3,4-tetrahydrochinoliny nebo 1,2,3,4-tetrahydroizochinoliny se substituentem vybraným ze skupiny obsahující lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku, fenyl, lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku substituovaný fenylem a trimethylsililem za podmínky, že když je substituentem alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku, musí být přítomny alespoň dvě takové substituenční skupiny a R_1 musí obsahovat halogen, a

R_3 je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_8 atomů uhlíku.

2. Aminosilan podle nároku 1 vyznačující se tím, že R_1 je 3,3,3-trifluorpropyl.
3. Aminosilan podle nároku 2 vyznačující se tím, že R_3 je methyl nebo ethyl.
4. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je bis (lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku)amino.

5. Aminosilan podle nároku 4 vyznačující se tím, že R_2 je bis (2-ethylhexyl)amino.
6. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je dekahydrochinolinyl.
7. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je 1,2,3,4-tetrahydrochinolinyl.
8. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je 1,2,3,4-tetrahydro-
8. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je 1,2,3,4-tetrahydro-
izochinolinyl.
9. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je 2-trimethylsilyl-
piperidinyl.
10. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je
2-(3-methylfenyl)piperidinyl.
11. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je
cis-2,6-dimethyl-piperidinyl.
12. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je 2-trimethylsilyl-
pyrrolidinyl.
13. Aminosilan podle nároku 3 vyznačující se tím, že R_2 je 2-(3-
methylfenyl)pyrrolidinyl.
14. Katalyzátor pro polymeraci olefinů vyznačující se tím, že obsahuje reakční
produkt:
- (A) aluminiový alkylový prostředek
- (B) aminosilanový prostředek podle vzorce:



v němž R_1 je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo v němž R_1 je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku, které mohou být nahrazeny nejméně jedním atomem halogenu,

R_2 je bis(lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_{22} atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku)amino, substituovaný piperidinyl, substituovaný pyrrolidinyl, dekahydrochinolinyl, 1,2,3,4-tetrahydrocholinyl nebo 1,2,3,4-tetrahydroizocholinyl se substituentem vybraným ze skupiny obsahující lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku, fenyl, lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku substituovaný fenylem a trimethylsililem za podmínky, že když je substituentem alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku, musí být přítomny alespoň dvě takové substituenční skupiny a R_1 musí obsahovat halogen, a

R_3 je lineární nebo rozvětvený alkyl obsahující C_1 až C_8 atomů uhlíku nebo cykloalkyl obsahující C_3 až C_{22} atomů uhlíku, a

(C) pevná složka obsahující titanový prostředek, který má alespoň jednu totano-halogenovou vazbu a elektronový donor, oba nesené aktivovaným bezvodým dihalogenidem obsahujícím hořčík.

15. Katalyzátor podle nároku 14 vyznačující se tím, že zmíněný aluminiový alkylový prostředek je triethylaluminium a zmíněnou pevnou složkou obsahující reakční produkt je titantetrachlorid, aktivní chlorid hořečnatý a elektronový donor.