

(19)



(10) **LT 3144 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **3144**

(51) Int.Cl.⁵: **B01J 21/06,
B01J 31/26,
C08F 4/16**

(21) Paraiškos numeris: **IP238**

(22) Paraiškos padavimo data: **1992 12 14**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 06 15**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 01 31**

(31,32,33) Prioritetas: **282538/1987, 1987 11 09, JP
151665/1988, 1988 06 20, JP
151666/1988, 1988 06 20, JP**

(72) Išradėjas:
**Shinya Miya, JP
Takashi Yoshimura, JP
Takaya Mise, JP
Hiroshi Yamazaki, JP**

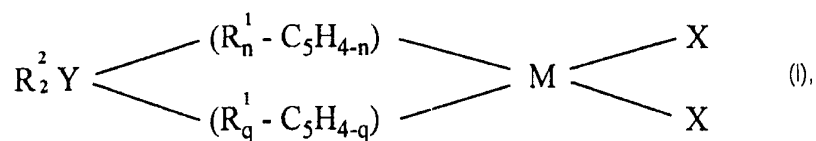
(73) Patent savininkas:
**Chisso Corporation, 6-32, Nakanoshima 3-chome, Kitaku, JP
The Institute of Physical and Chemical Research, 2-1, Hirosawa, Wakoshi Saitamaken, JP**

(74) Patentinis patikėtinis:
**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT**

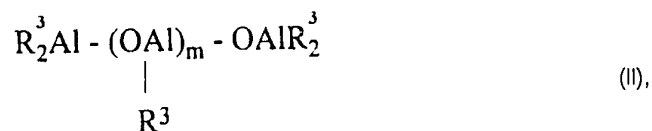
(54) Pavadinimas:
Tarpinio metalo junginys, katalizatorius stereoreguliarus polimero gavimui

(57) Referatas:

Naujas tarpinio metalo junginys, kurio sudėtyje yra tiltelio struktūros bis-pakeistas ciklopentadienilo ligandas (1) ir naujas junginio (1) mišinys su aliuminoksanu (B), kurie yra naudojami kaip katalizatoriaus komponentai stereoreguliacijoje olefino polimerizacijoje, be to junginys (1) turi formulę



kurioje M reiškia Zr arba Hf; Y reiškia Si arba Ge; kiekvienas iš $\text{R}_n - \text{C}_5\text{H}_{4-n}$ ir $\text{R}_q - \text{C}_5\text{H}_{4-q}$ fragmentų reiškia nepakeistą arba pakeistą ciklopentadienilo grupę; n ir q reiškia sveiką skaičių nuo 0 iki 4, bet atvejai, kai $n=q=0$ ir $n=q=4$, atmetami; R^1 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia H, sililą arba agliavandenilio radikalą; R^2 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia H arba angliavandenilio radikalą; ir X fragmentas gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia H, halogeną arba angliavandenilio radikalą; o aliuminoksanai turi formulę (II) arba formulę (III)



kuriose m reiškia sveiką skaičių nuo 4 iki 30, o R^3 reiškia vandenilio radikalą.

Išradimas priklauso naujam tarpinio metalo junginiui, kuris savo sudėtyje turi tiltelio struktūros bis-pakeistą ciklopentadienilo ligandą. Siūlomas junginys yra naudojamas kaip katalizatoriaus komponentas
5 stereoreguliariai olefino polimerizacijai.

Yra žinomas taip vadinamas Kaminski katalizatorius/metaloido junginių su aliuminoksanu kompleksas, kaip homogeninis katalizatorius olefino polimerizacijoje.
10 Šis katalizatorius pasižymi labai aukštu polimerizacijos aktyvumu. Taip pat žinoma, kad propileno polimerizacijoje dalyvaujant aukščiau minėtam katalizatoriui, galima gauti ne tik ataktinį polipropilena /Makromol.Chem.Common 4, 417-421 /1983/,
15 Japonijos pirmojo skelbimo paraiška Nr.Sho 58-19, 309 /1983/, Sho 60-130, 604 /1985/ ir Sho 61-211, 307 /1986/, bet ir izotaktinį polipropilena /Angeut. Chem.Zut.Ed.Engl. 24, 507-508 /1985/, J.Am.Chem.Sce. 1984, 106, 6355-6364, Japonijos pirmojo skelbimo
20 paraiška Nr.Sho 61-264, 010 /1986, J.Am.Chem.Sce. 1987, 109, 6544-6545 ir Japonijos pirmojo skelbimo paraiška Nr.Sho 63-66206 /1988/.

Kaip metaloidų junginiai, yra žinomi tarpinių metalų
25 junginiai, savo sudėtyje turintys bis-nepakeistą ciklopentadienilo ligandą, kuris suformuoja skersines jungtis su siliciu, fosfinu, aminu ir anglimi /Japonijos pirmojo skelbimo paraiška Nr.Sho 62-296, 008 /1987/. Naudojant cirkonio arba hafnio junginius buvo
30 susintetintas dichlor(bis)dimetilsilil/ciklopentadienil/cirkonis arba hafnis /Z.Naturf orsh, 38, 321-325 /1983/ ir Znorg. Chem. 1985, 24, 2539/.

Tarpinio metalo junginių, turinčių savo sudėtyje
35 ligandą, gavimo panaudojant pakeistus ciklopentadienilo žiedus, kurie suformuoja skersines jungtis su siliciu, pavyzdžiu gali būti dichlor(bis)dimetilsilil/metil-

ciklopentadienil/titanas /Monatsh. Chem. 112, 887-897 /1981//, hidrid(bis)dimetilsilil/tret-butilciklopentadienil/skandis /J. Am. Chem. Sce. 1988, 110, 976-978/, junginiai kaip $\text{Me}_2\text{Si}/\text{Me}_4\text{C}_5/-\text{MCH}/\text{SiMe}_3/2/\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Lu}/\text{J. Am. Chem. Sce. 1985, 107, 8103-8110/}$ ir t.t.

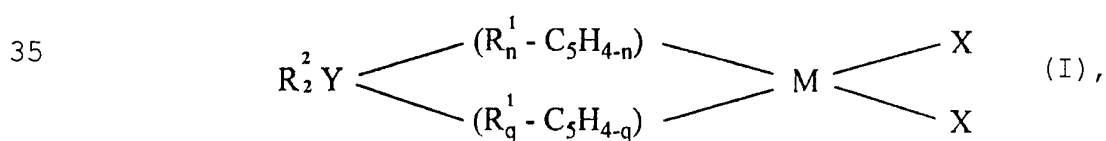
Panaudojant cirkonio arba titano junginius yra žinomi junginiai, turintys savo sudėtyje (bis)dimetilsilil/tetrametilciklopentadienil/ligandą, /Chem. Ber. 119, 1750-1754 /1986//, bet nėra žinoma junginių, turinčių savo sudėtyje ligandą, gavimo pavyzdžius, naudojant kitus pakeistus ciklopentadienilo žiedus kurie suformuoja skersines jungtis su siliciu ir germaniu. Be to nėra žinomi konkretūs pavyzdžiai apie olefinų polimerizaciją, panaudojant šiuos junginius, kad būtų galima gauti izotaktinius polimerus.

Siekiant išspręsti anksčiau nurodytą problemą, buvo atlikti plataus masto tyrimai, kurių dėka buvo gauti nauji cirkonio junginiai arba hafnio junginiai, pasižymintys dideliu efektyvumu, o taip pat polimerizacijos eksperimentų pagalba buvo patvirtinta, kad šie junginiai yra naudojami kaip katalizatoriaus komponentai stereoreguliarioje olefino polimerizacijoje.

Išradimo tikslas yra anksčiau nurodytų naujų ir naudingų junginių sukūrimas ir jų pritaikymas.

Šio išradimo esmė yra

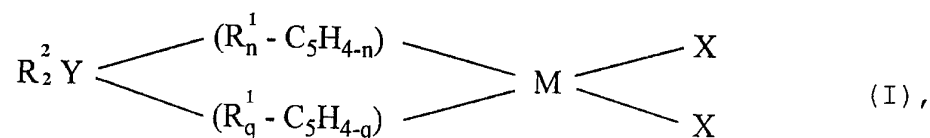
/1/ tarpinio metalo junginys, kurio formulė /I/



kurioje M reiškia cirkonių arba hafnių; Y reiškia silicių arba germanių; kiekvienas iš $R_n-C_5H_{4-n}$ ir $R_q-C_5H_{4-q}$ fragmentų reiškia nepakeistą arba pakeistą ciklopentadienilo grupę; n ir q reiškia sveiką skaičių nuo 0 iki 4, be tie atvejai, kai $n=q=0$ ir $n=q=4$ atmetami, atitinkamai R^1 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą, sililo grupę arba angliavandenilio radikala; atitinkamai R^2 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą arba angliavandenilio radikala; ir atitinkamai X fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą, halogeno atomą arba angliavandenilio radikala; ir

/2/ katalizatorius stereoreguliariam olefino polimerui gauti skiriasi tuo, kad jo efektyvius komponentus sudaro:

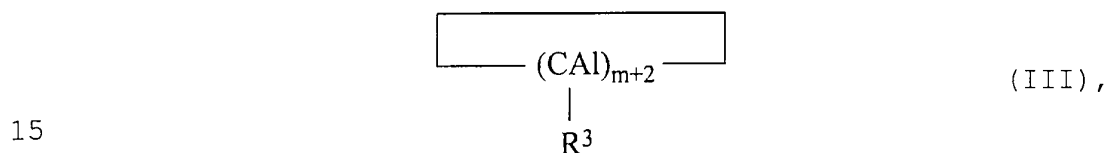
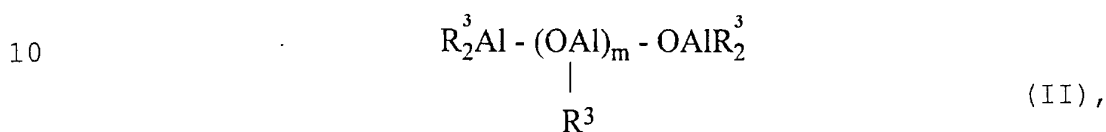
/A/ tarpinio metalo junginys, kurio formulė



kurioje M reiškia cirkonio arba hafnio tarpinio metalo junginį; Y reiškia silicių arba germanių; kiekvienas iš $R_n-C_5H_{4-n}$ ir $R_q-C_5H_{4-q}$ fragmentų reiškia nepakeistą arba pakeistą ciklopentadienilo grupę; n ir q reiškia sveiką skaičių nuo 0 iki 4, bet atvejai kai $n=q=0$ ir $n=q=4$ atmetami; atitinkami R^1 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą, sililo grupę arba angliavandenilio radikala, bet R^1 fragmento padėtis ciklopentadienilo žiede ir R^1 fragmento tipas turi būti tokios konfigūracijos, kurioje nebūtų bet kokios plokštumos simetrijos, turinčios komponentą M; atitinkamai R^2 fragmentai gali

turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą arba angliavandenilio radikala; ir atitinkami X fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir atitinka vandenilio atomą, halogeno atomą ir angliavandenilio radikala, ir

/B/ aliuminoksanas, kurio formulė /II/ arba formulė /III/



kuriuose m reiškia sveiką skaičių nuo 4 iki 30, o R^3 reiškia vandenilio radikala.

FIG. 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 ir 15 parodyti žemiau lentelėje duotų junginių infraraudonieji spektrai.

FIG. 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 parodyti žemiau lentelėje duotų junginių BMR spektrai:

Cirkonio junginiai	Infraraudonieji BMR	
	spektrai	spektrai
$Me_2Si/Me-C_5H_3/2ZrCl_2$	FIG.1	FIG.2
$Me_2Si/C_5H_4//Me-C_5H_3/ZrCl_2$	FIG.3	FIG.4
$Me_2Si/C_5H_4//t-Bu-C_5H_3/ZrCl_2$	FIG.5	FIG.6
$Me_2Si/Me-C_5H_3//t-Bu-C_5H_3/ZrCl_2$	FIG.7	FIG.8
$Me_2Si/t-Bu-C_5H_3/2ZrCl_2$	FIG.9	FIG.10
$Me_2Ge/Me-C_5H_3/2ZrCl_2$	FIG.11	FIG.12
$/CH_2/4Si/C_5H_4//Me-C_5H_3/ZrCl_2$	FIG.13	FIG.14
$Me_2Si/Me-C_5H_3//Me_2-C_5H_2/ZrCl_2$	FIG.15	FIG.16

FIG. 17, 19 ir 21 parodyti žemiau lentelėje duotų junginių infraraudonieji spektrai.

5 FIG. 18, 20 ir 22 parodyti žemiau lentelėje duotų junginių BMR spektrai:

Hafnio junginiai	Infraraudonieji BMR	
	spektrai	spektrai
$\text{Me}_2\text{Si}/\text{Me}-\text{C}_5\text{H}_3/2\text{HfCl}_2$	FIG.17	FIG.18
$\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{H}_4//\text{Me}-\text{C}_5\text{H}_3/\text{HfCl}_2$	FIG.19	FIG.20
$\text{Me}_2\text{Si}/t\text{-Bu}-\text{C}_5\text{H}_3/2\text{HfCl}_2$	FIG.21	FIG.22

10 23 FIG. pateikta technologinė schema, iliustruojanti katalizatoriaus polimerizacijos stadiją.

15 Siūlomame išradime junginys /1/ yra naujas cirkonio arba hafnio junginys, turintis savo sudėtyje tiltelio struktūros bidentatinį ligandą su bis-pakeistais ciklopentadienilo žiedais. Šis junginys sudaro raceminę formą ir mezo-formą, priklausomai nuo erdvinės pakaitų konfigūracijos dviejuose ciklopentadienilo žieduose ir gali turėti vieną iš šių struktūrų. Be to šie junginiai gali būti gaunami laisvom proporcijom maišant šias dvi formas.

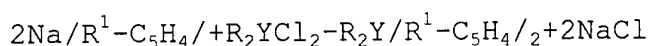
20 Siūlomame išradime cirkonio arba hafnio junginyje Y fragmentas formulėje /1/ reiškia silicį arba germanį. Pakaitų skaičius atitinkamuose ciklopentadienilo žieduose gali būti bet koks skaičius nuo 0 iki 4, 25 tačiau bent viename iš ciklopentadienilo žiedų turi būti pakaitas (pakaitai), tuo pačiu atmetamas atvejas kai abu ciklopentadienilo žiedai turi 4 pakaitus. Atitinkamai R^1 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą, sililo grupę arba angliavandenilio radikala tokį kaip alkilas, 30 alkenilas, arilas, alkilarilas, arilalkilas, ir t.t., kurių kiekvieno sudėtyje yra 1-20 anglies atomų.

Sililo grupės pavyzdžiais gali būti trimetilsililo grupė, trietilsililo grupė, trifenilsililo grupė ir t.t. angliavandenilio radikalo pavyzdžiais yra metilo grupė, etilo grupė, propilo grupė, izopropilo grupė, butilo grupė, antrinė butilo grupė, tret-butilo grupė, fenilo grupė, toliilo grupė, bitenilo grupė, naftilo grupė ir t.t. Atitinkamai R^2 fragmentai gali turėti tas pačias ir skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą arba anksčiau nurodytą angliavandenilio radikalą.

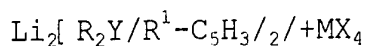
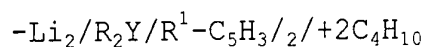
10 X^2 gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą, halogeno atomą tokio kaip F, ClBr, J ir t.t. arba anksčiau nurodytą vandenilio radikalą.

15 Siūlomame išradime minėto junginio /I/ gavimo būdus iliustruoja /I/ arba /II/ pavyzdžiai, kai $n=q=1$, bet visi galimi junginio gavimo būdai neapsiriboja šiais dviem pavyzdžiais:

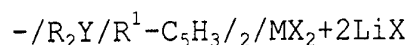
20 /I/ pavyzdys kai ciklopentadienilo žiedų pakaitai yra tie patys:



25 $P_2Y/R^1-C_5H_4/2 + 2n-BuLi]$

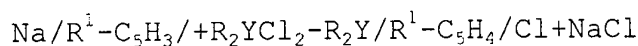


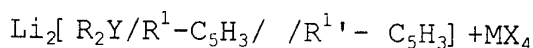
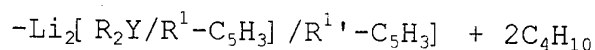
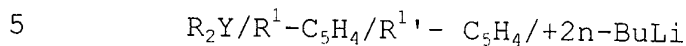
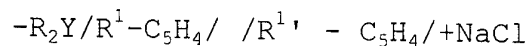
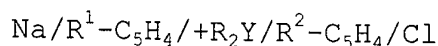
30



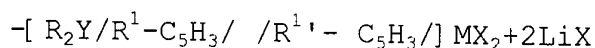
/II/ pavyzdys kai ciklopentadienilo žiedų pakaitai yra skirtingi:

35





10



Yra žinomas tiltelinės struktūros bidentatinio ligando su bis-pakeistais ciklopentadenilo žiedais gavimas /pavyzdžiui junginiai $\text{R}_2\text{Y/R}^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{/}_2$ arba $\text{R}_2\text{Y/R}^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{/ /R}^1\text{' - C}_5\text{H}_4\text{/}$ agal anksčiau nagrinėtus /1/ ir /2/ gavimo pavyzdžius / žr. Monatsh. Chem. 112, 887-897 /1981/, J. Am. Chem. Sce. 1988, 110, 976-978, J. Am. Chem. Sce. 1985, 107, 8103-8110 ir t.t./

20

Kalbant apie tokį bidentatinį ligandą, tai alkiličio pagalba, pradinę medžiagą galima paversti į ličio junginius, vėliau jį panaudojant tolimesnei tarpusavio sąveikai. Be to jį galima panaudoti kalio arba natrio junginių formomis.

25

Sąveika MX_4 su junginiu Li /pavyzdžiui, junginiai $\text{Li}_2\text{/R}_2\text{Y/R}^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{/}_2$ arba $\text{Li}_2\text{/R}_2\text{Y/R}^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{/R}^1\text{' - C}_5\text{H}_3\text{/}$ pagal anksčiau nurodytus /1/ ir /2/ gavimo pavyzdžius gali vykti paprastame eteriye, geriausiai tetrahidrofurane (THF), kuris naudojamas kaip reakcijos tirpiklis. Ši sąveika geriausiai vyksta tada, kai junginio Li su MX_4 molinis santykis yra nuo 1,0 iki 1,5, atskirai imant nuo 1,0 iki 1,1. Tinkamiausia reakcijos temperatūra nuo -80°C iki 100°C , atskirai imant nuo 0°C iki 70°C . Šiuo būdu gautą junginį /1/ galima išvalyti rekristalizacijos būdu.

35

Žemiau pateikiami aukščiau išvardintų tarpinių metalų junginių pavyzdžiai.

Cirkonio junginiai

5

Dichlor(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis

Dichlor(bis)difenilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis

10

Dichlor(bis)ciklotrimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis

Dichlor-(bis)ciklotetrametilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis

15

Dichlor-(bis)ciklopentametilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis

Dibrom-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis

20

Chlor-metil-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis

Dimetil-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis

25

Difenil-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis

30

Dichlor-(bis)dimetilsilil/etilciklopentadienil/cirkonis

Dichlor-(bis)dimetilsilil/izopropilciklopentadienil/cirkonis

35

Dichlor-(bis)dimetilsilil/tret-butylciklopentadienil/cirkonis

- Dichlor-(bis)dimetilsilil/fenilciklopentadienil/
cirkonis
- 5 Dichlor-(bis)dimetilsilil/trimetilsililciklo-
tadienil/cirkonis
- Dichlor-(bis)dimetilsilil/ciklopentadienil//metilcik-
lopentadienil/cirkonis
- 10 Dichlor-difenilsilil/ciklopentadienil//metilciklo-
pentadienil/cirkonis
- Dichlor-ciklotetrametilsilil/ciklopentadienil//me-
tilciklopentadienil/cirkonis
- 15 Dimetil-dimetilsilil/ciklopentadienil//metilciklo-
pentadienil/cirkonis
- 20 Difenil-dimetilsilil/ciklopentadienil//metilciklo-
pentadienil/cirkonis
- Dichlor-dimetilsilil/ciklopentadienil//iozopropilciklo-
pentadienil/cirkonis
- 25 Dichlor-dimetilsilil/ciklopentadienil//tret-butylciklo-
pentadienil/cirkonis
- Dichlor-dimetilsilil/ciklopentadienil//fenilciklo-
pentadienil/cirkonis
- 30 Dichlor-dimetilsilil/ciklopentadienil//trimetilsilil-
ciklopentadienil/cirkonis
- 35 Dichlor-dimetilsilil/metilciklopentadienil//fenilciklo-
pentadienil/cirkonis

- Dichlor-dimetilsilil/metilciklopentadienil//tretbutil-
ciklopentadienil/cirkonis
- 5 Dichlor-(bis)dimetilgermil/metilciklopentadienil/
cirkonis
- Dichlor-(bis)dimetilgermil/tret-butilciklopentadienil/
cirkonis
- 10 Dichlor-(bis)dimetilgermil/fenilciklopentadienil/
cirkonis
- Dichlor-dimetilgermil/ciklopentadienil//metilciklo-
pentadienil/cirkonis
- 15 Dichlor-dimetilgermil/ciklopentadienil//fenilciklo-
pentadienil/cirkonis
- Dichlor-dimetilgermil/ciklopentadienil//tret-butyl-
ciklopentadienil/cirkonis
- 20 Dichlor-dimetilsilil/metilciklopentadienil//dimetil-
ciklopentadienil/cirkonis
- 25 Dichlor-dimetilgermil/metilciklopentadienil//dimetil-
ciklopentadienil/cirkonis ir t.t.
- Hafnio junginiai
- 30 Dichlor-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-(bis)difenilsilil/metilciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-(bis)ciklotrimetilsilil/metilciklopentadie-
nil/hafnis
- 35

- Dichlor-(bis)ciklotetrametilensilil/metilciklopentadienil/hafnis
- 5 Dichlor-(bis)ciklopentametilensilil/metilciklopentadienil/hafnis
- Dibrom-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/hafnis
- 10 Chlor-metil-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/hafnis
- Dimetil-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/hafnis
- 15 Difenil-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-(bis)dimetilsilil/etilciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-(bis)dimetilsilil/izopropilciklopentadienil/hafnis
- 20 Dichlor-(bis)dimetilsilil/tret-butilciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-(bis)dimetilsilil/fenilciklopentadienil/hafnis
- 25 Dichlor-(bis)dimetilsilil/trimetilsililciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-dimetilsilil/ciklopentadienil//metilciklopentadienil/hafnis
- 30 Dichlor-difenilsilil/ciklopentadienil//metilciklopentadienil/hafnis
- 35 Dichlor-ciklotetrametilensilil/ciklopentadienil//metilciklopentadienil/hafnis

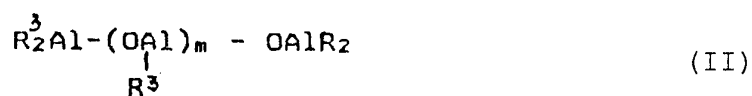
- Dimetil-dimetilsilil/ciklopentadienil//metilciklopentadienil/hafnis
- 5 Difenil-dimetilsilil/ciklopentadienil//metilciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-dimetilsilil/ciklopentadienil//izopropilciklopentadienil/hafnis
- 10 Dichlor-dimetilsilil/ciklopentadienil//tret-butylciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-dimetilsilil/ciklopentadienil//fenilciklopentadienil/hafnis
- 15 Dichlor-dimetilsilil/ciklopentadienil//trimetilsililciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-dimetilsilil/metilciklopentadienil//fenilciklopentadienil/hafnis
- 20 Dichlor-dimetilsilil/metilciklopentadienil//tretbutylciklopentadienil/hafnis
- 25 Dichlor-(bis)dimetilgermil/metilciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-(bis)dimetilgermil/tret-butylciklopentadienil/hafnis
- 30 Dichlor-(bis)dimetilgermil/fenilciklopentadienil/hafnis
- Dichlor-dimetilgermil/ciklopentadienil//metilciklopentadienil/hafnis
- 35 Dichlor-dimetilgermil/ciklopentadienil//fenilciklopentadienil/hafnis

Dichlor-dimetilgermil/ciklopentadienil//tretbutilciklopentadienil/hafnis

5 Dichlordimetilsilil/metilciklopentadienil//dimetilciklopentadienil/hafnis

Dichlordimetilgermil/metilciklopentadienil//dimetilciklopentadienil/hafnis ir t.t.

10 Siūlomame išradime cirkonio arba hafnio junginiai /1/ charakterizuojami labai aukštu olefino polimerizacijos aktyvumu, dalyvaujant aliuminoksanui ir šie junginiai yra naudojami kaip polimerizacijos katalizatoriaus komponentai. Aliuminoksanas atitinkantis vieną iš
15 katalizatoriaus, dalyvaujančio polimerizacijoje komponentų, yra aliuminio organinis junginys išreikštas (II) formule arba (III) formule.



20



25 kuriuose R^3 reiškia angliavandenilio radikala, tokį kaip metilo grupė, etilo grupė, propilo grupė, butilo grupė ir t.t., geriausiai tinka metilo arba etilo grupė, o m reiškia sveiką skaičių nuo 4 iki 30 geriausiai 6 arba daugiau, dar geriau 10 ir daugiau. Tokių junginių gavimo būdai yra žinomi. Pavyzdžiui,
30 juos galima gauti įdedant trialkilaliuminį į junginio, turinčio savo sudėtyje adsorbuotą vandenį, angliavandenilio suspensiją arba druskas, turinčias savo sudėtyje kristalizacinį vandenį, kaip vario sulfato hidratas, aliuminio sulfato hidratas ir t.t., su
35 tolimesne mišinių sąveika.

Siūlomame išradime olefinus, naudojamus polimerizacijoje, dalyvaujant katalizatoriui, atitinka a-olefinai, tokie kaip propilenas, 1-butenas, 4-metil-1-pentenas, 1-heksenas, 1-oktenas ir t.t., taip pat
 5 mišiniai dviejų ar daugiau olefinų tipų. Be to taip pat galima supolimerizuoti anksčiau išvardintus a-olefinus su etilenu. Taip pat šis katalizatorius yra efektyvus supolimerizuojant a-olefinus su dienais, savo sudėtyje turinčiais susijusias dvigubas jungtis, arba su dienais
 10 turinčiais nesusijusias dvigubas jungtis, kaip butadienas, 1,4-heksadienas, 1,4-pentadienas, 1,7-oktadienas ir t.t., stirolu arba cikliniais olefinais, tokiais kaip ciklopropenas, ciklobutenas, norbornenas, diciklopentadienas ir t.t.

15 Siūlomame išradime polimerizacija gali būti vykdoma skystoje arba dujinėje fazėje. Vykdam polimerizaciją skystoje fazėje, skiedikliu gali būti naudojami angliavandeniliai, kurie gali ištirpdyti kaip cirkonio
 20 ir hafnio junginių komponentus taip ir aliuminoksą, o konkrečiai tai aromatiniai angliavandeniliai, tokie kaip benzolas, toluolas, orto-ksilolas, meta-ksilolas, paraksilolas, etilbenzolas, butilbenzolas, mezitilenas, naftalinas ir t.t., pirmenybę suteikiant toluolui ir
 25 ksilolui.

Be to net jeigu naudojami skiedikliai, kurie negali ištirpinti cirkonio arba hafnio junginių komponentų ir aliuminoksano, tai po išankstinės aromatinių angliavandenilių polimerizacijos, galimas tolimesnis polimerizacijos įvykdymas.

30 Tokie tirpikliai yra alifatiniai angliavandeniliai, kaip butanas, izobutanas, pentanas, heksanas, oktanas, dekanas, dodekanas, heksadekanas, oktadekanas ir t.t., alicikliniai angliavandeniliai, kaip ciklopentanas, metilciklopentanas, cikloheksanas, ciklooktanas ir

t.t., naftos frakcijos, kaip benzinai, žibalai, gazolis ir t.t. Iš šių junginių pirmenybė suteikiama alifatiniams angliavandeniliams. Be to galima naudoti suskystintus olefinus, tokius kaip suskystintas propilenas, suskystintas butenas-1 ir t.t.

Kaip katalizatoriaus komponentai į reakcijos sistemą gali būti paduodamas komponentų mišinys, kurį sudaro cirkonio arba hafnio junginiai ir aliuminoksanai, arba į reakcijos sistemą šiuos komponentus galima paduoti atskirai. Bet kuriuo atveju šių komponentų koncentracija ir molinis santykis reakcijos sistemoje neturi nustatytų apribojimų, bet tinkamiausia tarpinių metalų koncentracija turėtų būti nuo 10^{-3} iki 10^{-10} mol/l, o molinis santykis Al su M tinkamiausias būtų 100 ir daugiau, atskirais atvejais 1000 ir daugiau.

Olefino slėgis reakcijos sistemoje nėra apribojamas, bet būtų geriausia, jei jis būtų nuo atmosferos slėgio iki 50 kg/cm^2 . Polimerizacijos temperatūra taip pat nėra ribojama, bet paprastai ji būna nuo -50°C iki $+230^\circ\text{C}$, tinkamiausia nuo -30°C iki $+100^\circ\text{C}$. Polimerizacijos metu molekulinio svorio reguliavimas vykdomas pasirenkant temperatūrą arba įvedant vandenilio dujų.

Siūlomame išradime gautas naujas cirkonio arba hafnio junginys, savo sudėtyje turintis bis-pakeistą tiltelio struktūros ciklopentadienilo ligandą. Naudojant cirkonio arba hafnio junginius, kaip katalizatoriaus komponentus olefino polimerizacijoje galima gauti stereoreguliarus polimerus, kurie pasižymi dideliu efektyvumu.

Išradimas detalizuojamas šiais pavyzdžiais.

1. Pavyzdys

Dichlor-(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/
cirkonis

5

Šiame pavyzdyje visos reakcijos buvo vykdomos inertinių dujų atmosferoje. Skiediklis, prieš jį panaudojant reakcijoje, išdžiovinamas 200 ml talpos reakcijai skirtame stikliniame inde, (bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/silanas /3,5 g 16 molių/ buvo ištirpintas tetrahidrofurane /50 ml/, po to į tirpalą palaipsniui, šaldant ledu, buvo lašinamas n-butiličio tirpalas /1,6 M/ / M sutinka su mol/ltr. heksane /23 ml /. Mišinys dvi valandas buvo maišomas kambario temperatūroje, ko pasekoje buvo gautas skaidrus geltonos spalvos skystis / Li_2 / Me_2Si / MeC_5H_3 /₂ /.

15

500 ml talpos stikliniame reakcijai skirtame inde tetrachloro cirkonis /3,5 g, 15 molių / buvo atšaldytas iki -78°C , įpilamas tetrahidrofuranas /200 ml/, po to į šį mišinį -78°C temperatūroje buvo lašinamas anksčiau gautas skaidrus geltonos spalvos skystis, maišoma kambario temperatūroje 15 val., iš geltonai oranžinės spalvos tirpalo nudistiliuojamas baltų nuosėdų pavidalo, tirpiklis metilenchloridas įpilamas /200 ml/, po to, šaldant ledu, praskiesta chloro vandenilio rūgštis /100 ml/, suskaidoma į du sluoksnius, bevandeniu natrio sulfatu išdžiovinamas metilenchlorido sluoksnis, nudistiliuojamas metilenchloridas, įpilama pentano, nufiltruojama susidariusi kieta medžiaga, ir gauna kietą šviesiai žalios spalvos medžiagą /2,87 g/, po to iš karšto heptano /400 ml/ perkristalizuojama kieta medžiaga, ko pasekoje buvo gauti gelsvai baltos spalvos kristalai /2,02g/.

25

30

35

Žemiau pateikiamos šio junginio fizikinių savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo nustatyti

trumpabangio dažnio metodu, o ^1H -BMR spektrai nustatyti tirpikliu naudojant CDCl_3 .

Elementarios analizės reikšmės:	/ $\text{C}_{14} \text{H}_{18} \text{Cl}_2 \text{SiZr}$ /
Apskaičiuotos reikšmės %/:	C 44,66 H 4,82
Gautos reikšmės %/:	C ₄ 5,02 H 4,91
Infraraudonieji spektrai:	parodyti FIG.1
BMR spektrai:	parodyti FIG.2

5 2. Pavyzdys

Polimerizacija

Į 1,5 l. talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą SVS nuosekliai buvo paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksaną pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company Ltd" /molekulinis svoris 770/ /4,0 molio/ ir dichlor (bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis. Po to temperatūra buvo pakelta iki 30°C . Kad būtų išlaikytas 3 kg/cm^2 bendras slėgis, pastoviai buvo paduodamas propilenas ir per dvi valandas įvykdyta polimerizacija. Po to metanoliu suskaidomi katalizatoriaus komponentai. Polipropilenas išdžiovinamas, gaunant izotaktinį polipropileną /130 g/. Katalizatoriaus aktyvumas buvo lygus 142 kg/g Zr val. , o jo molekulinis svoris buvo lygus 9400.

3 Pavyzdys

25 Polimerizacija

Į 1,5 ltr. talpos gerai prapūstą azoto autoklavą SVS, nuosekliai paduodamas išvalytas toluolas /100 ml/, metilaliuminoksaną, pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company Ltd" /molekulinis svoris 770/ /4,0 molio/ ir dichlor(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis / 0,005 molio /, po to temperatūra

5 pakelta iki 30°C. Kad būtų išlaikytas 1 kg/cm² bendras slėgis, pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija. Po to metanoliu suskaidomi katalizatoriaus komponentai, išdžiovinamas polipropilenas, gaunant izotaktinį polipropileną /125 g/. Katalizatoriaus aktyvumas buvo lygus 137 kg/g Zr val.

1 Palyginamasis pavyzdys

10 Polimerizacija

15 Pakartojama antrame pavyzdyje pateikta procedūra. Tik vietoj dichlor (bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis buvo panaudotas dichlor (bis)dimetilsilil/ciklopentadienil/cirkonis, kad būtų gautas ataktinis polipropilenas /29 g/. Katalizatoriaus aktyvumas buvo lygus 33 kg/g Zr val., o jo molekulinis svoris buvo lygus 5300.

20 2 Palyginamasis pavyzdys

Polimerizacija

25 Pakartojama antrame pavyzdyje pateikta procedūra tik vietoj dichlor (bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/cirkonis panaudotas dichlor bis/metil-tret-butyl-ciklopentadienil/cirkonis, kad būtų gautas ataktinis polipropilenas /2,6 g/. Katalizatoriaus aktyvumas buvo lygus 2,9 kg/g Zr val.

30

3 Palyginamasis pavyzdys

Polimerizacija

35 Į gerai prapūstą azoto dujomis 1,5 l. talpos autoklavą SVS nuosekliai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer

chemical company Ltd" /molekulinis svoris 909/ /6,3
molio/ į dichlor bis/metilciklodienilą/ cirkonį /002
molio/, po to temperatūra pakelta iki 50°C. Kad būtų
išlaikytas 8 kg/cm² bendras slėgis, į šį mišinį be
5 pertraukos paduodamas propilenas ir per 4 val. įvykdyta
polimerizacija. Po to metanoliu suskaidomi
katalizatoriaus komponentai, išdžiovinamas gautas
polipropilenas, ir gauna ataktinį polipropileną /220
g/. Katalizatoriaus aktyvumas buvo lygus 30 kg/g Zr
10 val.

4 Pavyzdys

15 Dichlordimetilsilil/ciklopentadienil/cirkonis

Visos reakcijos buvo vykdomos inertinių dujų
atmosferoje. Tirpiklis prieš jį panaudojant reakcijoje
išdžiovinamas. 200 ml talpos stikliniame inde
dimetil/ciklopentadienil/metilciklopentadienil/silanas
20 /3,4 g, 17 molių/ ištirpintas pentane /50 ml/, po to į
šį tirpalą, šaldant ledu lėtai lašinamas n-butiličio
/1,6 M/ tirpalas /24 ml/. Mišinys 2 val. maišomas
kambario temperatūroje, nudistiliuojamas tirpiklis,
susidarant baltos spalvos kietai medžiagai /Li₂
25 [Me₂Si/C₅H₄//Me-C₅H₃/], po to į jį įpilamas
tetrahidrofuranas /50 ml/, ir gauna skaidrų geltonos
spalvos skystį.

Stikliniame 500 ml talpos inde buvo atšaldytas
30 tetrachloro cirkonis /4,0 g, 17 molių/ iki -78°C, po to
įpilamas tetrahidrofuranas /200 ml/, paskui -78°C
temperatūroje lėtai lašinamas anksčiau gautas skaidrus
geltonos spalvos skystis. Šis mišinys 1 val. maišomas
kambario temperatūroje, 1 val. kaitinamas su
35 grįžtamuoju šaldytuvu, po to buvo paliktas atvėsti, iš
blyškiai geltonos spalvos tirpalo, turinčio baltų
nuosėdų, nudistiliuotas tirpiklis, įpilamas metilen-

chloridas /200 ml/, po to, atšaldant ledu, praskiesta chlorovandenilio rūgštis /100 ml/, atskiriamas skystis, metilenchlorido sluoksnis išdžiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, nudistiliuojamas metilenchloridas, 5 įpilama pentano, nufiltruojama susidariusi kieta medžiaga, ir gauna blyškiai žalios spalvos kieta medžiagą /2,44 g/, kuri perkristalizuojama iš karšto heptano /400 ml/, susidarant blyškiai geltonos spalvos kristalams /1,18 g/. Žemiau pateikiamos fizikinių 10 savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo nustatyti trumpabangio dažnio metodu, o ^1H -BMR spektrai nustatyti tirpikliu naudojant CDCl_3 .

Elementarios analizės reikšmės: $\text{C}_{13} \text{H}_{16} \text{Cl}_2 \text{Si Zr}$ /
 Apskaičiuotos reikšmės %/: C 43,08 H 4,45
 Gautos reikšmės %/: C 42,86 H 4,49
 Infraraudonieji spektrai: parodyti FIG.3
 BMR spektrai: parodyti FIG.4

15. 5 Pavyzdys

Polimerizacija

Į 1,5 ltr. talpos gerai azoto dujomis prapūstą 20 autoklavą SVS nuosekliai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company Ltd" /Molekulinis svoris 770/
 /4,0 molio/ ir dichlordimetilsilil/ciklopentadienil/
 /metilciklopentadienil/cirkonis /0,005 molio/, po to 25 temperatūra buvo pakelta iki 30°C . Kad būtų išlaikytas 3 kg/cm^2 slėgis, pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija. Pasibaigus reakcijai, metanolio suskaidomi katalizatoriaus komponentai, išdžiovinamas susidaręs polipropilenas, ir gauna 30 izotaktinį polipropileną /70 gr/. Katalizatoriaus aktyvumas lygus 77 kg/g Zr val. Jo molekulinis svoris lygus 6600.

6 Pavyzdys

Dichlordimetilsilil/ciklopentadienil//tretbutilciklopentadienil/cirkonis

5

Visos reakcijos buvo vykdomos inertinių dujų atmosferoje. Tirpiklis, prieš jį panaudojant reakcijoje išdžiovinamas. 200 ml talpos stikliniame inde dimetil/ciklopentadienil/ /tret-butilciklopentadienil/silanas /5,1 g, 21 molis/ buvo ištirpintas pentane /50 ml/, po to į šį tirpalą, šaldant ledu, lėtai lašinamas n-butiličio /1,6 M/ tirpalas /29 ml/ heksane. Mišinys 2 val. maišomas kambario temperatūroje. Tirpiklis nudistiliuojamas, ir gauna baltos spalvos kieta medžiaga / $\text{Li}_2/\text{Me}_2\text{Si}/\text{C}_5\text{H}_4//\text{t-Bu-C}_5\text{H}_3///$, įpila tetrahidrofurano /50 ml/, ir gauna skaidrų geltonos spalvos skystį.

15

500 ml talpos stikliniame inde atšaldomas tetrachloro cirkonis /5,0 g, 21 molis/ iki -78°C temperatūros, įpilamas tetrahidrofuranas /200 ml/, po to į šį mišinį lašinamas anksčiau gautas -78°C temperatūros skaidrus geltonos spalvos skystis, šis mišinys 2 val. maišomas kambario temperatūroje, 2 val. kaitinamas su grįžtamuoju šaldytuvu, paliekamas atvėsti, iš blyškiai geltonos spalvos tirpalo, turinčio baltos spalvos nuosėdų, nudistiliuojamas tirpiklis, įpilamas metilenchloridas /200ml/, po to šaldant ledu praskiesta chloro vandenilio rūgštis /100 ml/. Skystis atskiriamas, metilenchlorido sluoksnis išdžiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, metilenchloridas nudistiliuojamas, įpilama pentano, susidariusi kieta medžiaga nufiltruojama, ir gauna blyškiai žalios spalvos kieta medžiaga, kuri perkristalizuojama iš karšto heptano /400 ml/. Gauna blyškiai žalios spalvos kristalus /0,8 gr/. Žemiau pateikiamos šio junginio fizikinių savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo nustatyti

25

30

35

trumpabangio dažnio metodu, o ^1H -BMR spektrai nustatyti tirpikliu naudojant CDCl_3 .

Elementarios analizės reikšmės:	$/\text{C}_{16} \text{H}_{22} \text{Cl}_2 \text{Si Zr}/$
Apskaičiuotos reikšmės %/:	C 47,50 H 5,48
Gautos reikšmės %/:	C 47,65 H 5,61
Infraraudonieji spektrai:	parodyti FIG.5
BMR spektrai:	parodyti FIG.6

5 7 pavyzdys

Polimerizacija

10 Į 1,5 ltr. talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą SVS pastoviai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company LTD" /molekulinis svoris 770/ /4,0 molio/ ir dichlordimetilsilil/ciklopentadienil//tret-butilciklopentadienil/cirkonis /0,005 molio/,
15 po to temperatūra pakelta iki 30°C . Kad būtų išlaikyta 3 kg/cm^2 bendras slėgis, pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija. Pasibaigus reakcijai, metanoliu suskaidomi katalizatoriaus komponentai, susidaręs propilenas išdžiovinamas, ir
20 gauna izotaktinį polipropileną /75 g/. Katalizatoriaus aktyvumas lygus 82 kg/g Zr val. Jo molekulinis svoris lygus 4300.

8 pavyzdys

25

Dichlordimetilsilil/metilciklopentadienil//tretbutilciklopentadienil/cirkonis

30 Visos reakcijos vykdomos inertinių dujų atmosferoje. Tirpiklis prieš ją panaudojant reakcijoje, išdžiovinamas. 200 ml talpos stikliniame inde dimetil/metilciklopentadienil/ /tret-butilciklopentadienil/sila-

- nas /3,9 g, 15 molių/ ištirpinamas pentane /50 ml/, po to į šį tirpalą, šaldant ledu, lėtai lašinamas n-butiličio /1,6 M/ tirpalas /20 ml/heksane. Mišinys 2 val. maišomas kambario temperatūroje, tirpiklis
- 5 nudistiliuojamas, kad būtų gauta baltos spalvos kieta medžiaga /Li₂/Me₂Si/Me-C₅H₃//t-Bu-C₅H₃//, įdedamas tetrahidrofuranas /50 ml/, ir gauna skaidrų geltonos spalvos skystį.
- 10 500 ml talpos stikliniame inde atšaldomas tetrachloro cirkonis /3,5 g, 15 molių/ iki -78°C temperatūros, įpilamas tetrahidrofuranas /200 ml/, po to į šį mišinį lašinamas anksčiau gautas -78°C temperatūros skaidrus geltonos spalvos skystis, šis mišinys 18 val. maišomas
- 15 kambario temperatūroje, 4 val. kaitinamas su grįžtamuoju šaldytuvu, po to paliekamas atvėsti, iš blyškiai geltonos spalvos tirpalo, turinčio baltos spalvos nuosėdų, nudistiliuojamas tirpiklis, įpilamas metilenchloridas /200 ml/, po to šaldant ledu-
- 20 praskiesta chloro vandenilio rūgštis /100 ml/. Skystis atskiriamas, metilenchlorido sluoksnis išdžiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, metilenchloridas nudistiliuojamas, įpilamas pentanas, susidariusi kieta medžiaga nufiltruojama ir iš blyškiai geltonos spalvos
- 25 filtrato gauna blyškiai geltonos spalvos kristalus /0,37 g/. Žemiau pateikiamos šio junginio fizikinių savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo nustatyti trumpabangio dažnio metodu, o ¹H-BMR spektrai nustatyti tirpikliu naudojant CDCl₃.
- 30
- | | |
|---------------------------------|---|
| Elementarios analizės reikšmės: | /C ₁₇ H ₂₄ Cl ₂ Si Zr/ |
| Apskaičiuotos reikšmės %/: | C 48,78 H 5,78 |
| Gautos reikšmės %/: | C 48,81 H 5,82 |
| Infraraudonieji spektrai: | parodyti FIG.7 |
| BMR spektrai: | parodyti FIG.8 |

9 pavyzdys

Polimerizacija

- 5 Į 1,5 l. talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą SVS nuosekliai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company Ltd" /molekulinis svoris 770/ /4,0 molio/ ir dichlordimetilsilil/metilciklopentadienil/
- 10 /tret-butilciklopentadienil/cirkonis /0,005 molio/, po to temperatūra buvo pakelta iki 30°C. Kad būtų išlaikytas 3 kg/cm² G bendras slėgis, pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija. Pasibaigus reakcijai metanoliu suskaidomi katalizatoriaus komponentai, susidaręs polipropilenas išdžiovinamas, ir gauna izotaktinį polipropileną /59 g/. Katalizatoriaus aktyvumas lygus 65 kg/g Zr val. Jo molekulinis svoris lygus 6400.
- 20 10 pavyzdys
- Dichlor(bis)dimetilsilil/tret-butilciklopentadienil/cirkonis
- 25 Visos reakcijos vykdomos inertinių dujų atmosferoje. Tirpiklis, prieš jį panaudojant reakcijoje, išdžiovinamas. 200 ml talpos stikliniame inde (bis)dime-
- 30 til/tretbutilciklopentadienil/silanas /4,6 g, 15 molių/ ištirpinamas pentane /50 ml/, po to į šį tirpalą šaldant ledu, lėtai buvo lašinamas n-butiličio /1,6 M/ tirpalas /21 ml/heksane. Mišinys 4 val. maišomas kambario temperatūroje, tirpiklis nudistiliuojamas, ir gauna baltos spalvos kietą medžiagą /Li₂/Me₂Si/t-Bu-C₅H₃/₂//, įpila tetrahidrofurano /50 ml/, ir gauna
- 35 skaidrų geltonos spalvos skystį.

500 ml talpos stikliniame inde atšaldomas tetrachloro cirkonis /3,5 g, 15 molių/ iki -78°C temperatūros, įpilamas tetrahidrofuranas /250 ml/, po to į šį mišinį lašinamas anksčiau gautas -78°C temperatūros skaidrus geltonos spalvos skystis, šis mišinys laikomas kol pasiekama kambario temperatūra, po to mišinys 84 val. kaitinamas su grįžtamuoju šaldytuvu, susidariusi medžiaga paliekama atvėsti, iš blyškiai geltonos spalvos tirpalo nudistiliuojamas tirpiklis, įpilama metilenchlorido /300 ml/, po to, šaldant ledu, praskiesta chloro vandenilio rūgštis /100 ml/, skystis atskiriamas, metilenchlorido sluoksnis išdžiovinamas benvandeniu natrio sulfatu, metilenchloridas nudistiliuojamas, pripilama pentano ir filtruojama, ir iš geltonos spalvos filtrato gauna geltonai baltos spalvos kristalus /2,35 g/. Žemiau pateikiamos šio junginio fizikinių savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo nustatyti trumpabangio dažnio metodu, o ^1H -BMR spektrai nustatyti tirpikliu naudojant CDCl_3 .

20

Elementarios analizės reikšmės:	/C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ Si Zr/
Apskaičiuotos reikšmės /%:	C 52,15 H 6,56
Gautos reikšmės /%:	C 52,01 H 6,58
Infraraudonieji spektrai:	parodyti FIG.9
BMR spektrai:	parodyti FIG.10

11 pavyzdys

Polimerizacija

25

Į 1,5 l. talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą SVS nuosekliai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company Ltd" /molekulinis svoris 770/ /4,0 molio/ ir dichlor(bis)dimetilsilil/tret-butylciklopentadienil/cirkonis /0,005 molio/, po to temperatūrą pakelia iki 30°C . Kad būtų išlaikytas 3 kg/cm^2 G bendras

30

slėgis, pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija. Pasibaigus reakcijai, metanoliu suskaidomi katalizatoriaus komponentai, susidaręs polipropilenas išdžiovinamas, ir gautas
5 izotaktinis polipropilenas /3,1 g/. Katalizatoriaus aktyvumas lygus 3,4 kg/g Zr val. Jo molekulinis svoris lygus 9600.

12 pavyzdys

10

Dichlor(bis)dimetilhermil/metilciklopentadienil/
cirkonis

Visos reakcijos vykdomos inertinių dujų atmosferoje.
15 Tirpiklis, prieš jį panaudojant reakcijoje, išdžiovinamas. 200 ml talpos stikliniame inde tetrahidrid(bis)dimetil/metilciklopentadienil/germanis /1,2 g, 8 moliai/ ištirpinamas pentane /50 ml/, po to į šį tirpalą, šaldant ledu, lėtai lašinamas n-butiličio
20 /1,6 M/ tirpalas /11 ml/ heksane. Mišinys 2 val. maišomas kambario temperatūroje, nudistiliuojamas tirpiklis, ir gauta baltos spalvos kieta medžiaga / $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{Ge}/\text{Me}-\text{C}_5\text{H}_3/2]$ /, pripilama tetrahidrofurano /50 ml/, ir gauna skaidrų geltonos spalvos skystį.

25

500 ml talpos stikliniame inde atšaldomas tetrachlor-
cirkonis /1,8 g, 8 moliai/ iki -78°C temperatūros, įpilamas tetrahidrofuranas /150 ml/, po to į šį mišinį lašinamas anksčiau gautas skaidrus geltonos spalvos
30 skystis -78°C temperatūroje, šis mišinys 14 val. maišomas kambario temperatūroje, 2 val. kaitinamas su grįžtamuoju šaldytuvu, susidariusi medžiaga paliekama atvėsti, iš skaidriai geltonos spalvos tirpalo nudistiliuojamas tirpiklis, įpilama metilenchlorido
35 /200 ml/, po to, šaldant ledu, praskiesta chloro vandenilio rūgštis /100 ml/. Skystis atskiriamas, metilenchlorido sluoksnis išdžiovinamas bevandeniu

5 natrio sulfatu, metilenchloridas nudistilijuojamas, įpilama pentano, nufiltruojamas ir koncentruojamas gautas produktas, kad iš blyškiai geltonos spalvos filtrato susidarytų geltonai baltos spalvos kristalai /0,31 g/. Žemiau pateikiamos šio junginio fizikinių savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo nustatyti trumpabangio dažnio metodu, o ^1H -BMR spektrai nustatyti tirpikliu naudojant CDCl_3 .

Elementarios analizės reikšmės: $\text{C}_{14} \text{H}_{18} \text{Cl}_2 \text{Ge Zr}$ /
Apskaičiuotos reikšmės %/: C 39,94 H 4,31
Gautos reikšmės %/: C 40,38 H 4,38
Infraraudonieji spektrai: parodyti FIG.11
BMR spektrai: parodyti FIG.12

10

13 pavyzdys

Polimerizacija

15 Į 1,5 l. talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą SVS pastoviai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company Ltd" /Molekulinis svoris 770/ /4,0 molio/ ir dichlor(bis)dimetilgermil/metilciklopentadienil/cirkonis /0,005 molio/, po to temperatūra pakelta iki 30°C . Kad būtų išlaikytas 3 kg/cm^2 G bendras slėgis, pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija. Pasibaigus reakcijai, metanoliu suskaidomi katalizatoriaus komponentai, susidaręs polipropilenas išdžiovinamas, ir gautas izotaktinis polipropilenas /2,5 g/. Katalizatoriaus aktyvumas lygus 27 kg/g Zr val. Jo molekulinis svoris lygus 7600.

25

14 pavyzdys

30

Dichlorciklotetrametilensilils/ciklopentadienil/metilciklopentadienil/cirkonis

Visos reakcijos vykdomos inertinių dujų atmosferoje. Tirpiklis, prieš jį panaudojant reakcijoje, išdžiovinamas. 200 ml talpos stikliniame inde ciklotetrametilen/ciklopentadienil//metilciklopentadienil/silanas /3,4 g, 15 molių/ ištirpinamas pentane /50 ml/, po to į šį tirpalą, šaldant ledu, lėtai lašinamas n-butiličio /1,6 M/ tirpalas /22 ml/ heksane. Mišinys 3 val. maišomas kambario temperatūroje, tirpiklis nudistiliuojamas, ir gauta balta kieta medžiaga /Li₂[/CH₂/4Si/C₅H₄/-/MeC₅H₃/] /, į šią medžiagą įpilamas tetrahidrofuranas /50 ml/, ir gautas skaidrus geltonos spalvos skystis.

500 ml talpos stikliniame inde atšaldomas tetrachloro cirkonis /3,5 g, 15 molių/ iki -78°C, įpilamas tetrahidrofuranas /250 ml/, po to į šį mišinį -78°C temperatūroje lašinamas anksčiau gautas skaidrus geltonos spalvos skystis, šis mišinys 48 val. maišomas kambario temperatūroje, iš geltonos spalvos tirpalo, turinčio baltos spalvos nuosėdų nudistiliuojamas tirpiklis, įpilamas metilenchloridas /200 ml/, susidariusi baltos spalvos kieta medžiaga nufiltruojama, gautas geltonos spalvos filtratas koncentruojamas, įpilama pentano ir mišinys atšaldomas iki -30°C, ir gauti geltonai baltos spalvos kristalai /0,39 g/. Žemiau pateikiamos šio junginio fizikinių savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo nustatyti trumpabangio dažnio metodu, o ¹H-BMR spektrai nustatyti tirpikliu naudojant CDCl₃.

30

Elementarios analizės reikšmės:	/C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ Si Zr/
Apskaičiuotos reikšmės %/:	C 46,37 H 4,67
Gautos reikšmės %/:	C 47,03 H 4,82
Infraraudonieji spektrai:	parodyti FIG.13
BMR spektrai:	parodyti FIG.14

15 pavyzdys

Polimerizacija

5 Į 1,5 l. talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą
SVS pastoviai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/,
metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer
chemical company Ltd" /Molekulinis svoris 770/ /4,0
10 molio/ ir dichlorciklotetrametilensilil/ciklopentadie-
nil//metilciklopentadienil/cirkonis /0,005 molio/, po
to temperatūra pakelta iki 30°C. Kad būtų išlaikytas 3
kg/cm² G bendras slėgis, pastoviai paduodamas
propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija.
Pasibaigus reakcijai, metanoliu suskaidomi kataliza-
15 toriaus komponentai, susidaręs polipropilenas išdžio-
vinamas, ir gautas izotaktinis polipropilenas /3,6 gr/.
Katalizatoriaus aktyvumas lygus 3,9 kg/g Zr val. Jo
molekulinis svoris buvo lygus 4200.

20 16 pavyzdys

Dichlordimetilsilil/metilciklopentadienil//dimetilciklo
pentadienil/cirkonis

25 Visos reakcijos vykdomos inertinių dujų atmosferoje.
Tirpiklis, prieš jį panaudojant reakcijoje,
išdžiovinamas. 200 ml talpos stikliniame inde
dimetil/metilciklopentadienil//dimetilciklopentadienil/
silanas /3,5 g, 15 molių/ ištirpinamas pentane /50 ml/,
30 po to į šį tirpalą, šaldant ledu, lėtai lašinamas n-
butiličio /1,6 M/ tirpalas /22 ml/ heksane. Mišinys 5
val. maišomas kambario temperatūroje, tirpiklis
nudistiliuojamas, ir gauta baltos spalvos kieta
medžiaga /Li₂[Me₂Si/Me-C₅H₃//Me₂-C₅H₂]/, į šią medžiagą
35 įpilamas tetrahidrofuranas /50 ml/, kas leidžia gauti
skaidrų geltonai rudos spalvos skystį.

500 ml talpos stikliniame inde atšaldomas tetrachlor-
cirkonis /3,5 g, 15 molių/ iki -78°C , įpilamas
tetrahidrofuranas /250 ml/, po to į šį mišinį lašinamas
anksčiau gautas skaidrus geltonai rudos spalvos skystis
5 -78°C temperatūroje, šis mišinys 18 val. maišomas
kambario temperatūroje, 6 val. kaitinamas su
grižtamuoju šaldytuvu, iš geltonos spalvos tirpalo
nudistiliuojamas tirpiklis, įpilamas metilenchloridas
/300 ml/, susidariusi kieta medžiaga nufiltruojama,
10 gautas geltonas filtratas koncentruojamas, įpilama
pentano, susidariusi kieta medžiaga nufiltruojama ir iš
karšto heptano /200 ml/ perkristalizuojama kieta
medžiaga, ir gauti geltonai baltos spalvos kristalai
/1,08 g/. Žemiau pateikiamos šio junginio fizikinių
15 savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo
nustatyti trumpabangio dažnio metodu, o ^1H -BMR spektrai
nustatyti tirpikliu naudojant CDCl_3 .

Elementarios analizės reikšmės: $\text{C}_{15} \text{H}_{20} \text{Cl}_2 \text{Si Zr}$ /
Apskaičiuotos reikšmės %/: C 46,13 H 5,16
Gautos reikšmės %/: C 46,22 H 5,16
Infraraudonieji spektrai: parodyti FIG.15
BMR spektrai: parodyti FIG.16

20 17 pavyzdys

Polimerizacija

Į 1,5 l. talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą
25 SVS pastoviai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/,
metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer
chemical company Ltd" /Molekulinis svoris 770/ /4,0
molio/ ir dichlordimetilsilil/metilciklopentadie-
nil//dimetilciklopentadienil/cirkonis /0,005 molio/, po
30 to temperatūra pakelta iki 30°C . Kad būtų išlaikytas 3
 kg/cm^2 G bendras slėgis, pastoviai paduodamas
propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija.

Pasibaigus reakcijai, metanolio suskaidomi katalizatoriaus komponentai, susidaręs polipropilenas išdžiovinamas, ir gautas izotaktinis polipropilenas /45 gr/. Katalizatoriaus aktyvumas lygus 49 kg/g Zr val. Jo molekulinis svoris lygus 5600.

18 pavyzdys

Dichlor(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/hafnis

10

Visos reakcijos buvo vykdomos inertinių dujų atmosferoje. Tirpiklis, prieš jį panaudojant reakcijoje, išdžiovinamas. 200 ml talpos stikliniame inde (bis)dimetil/metilciklopentadienil/silanas /3,3 g, 15 molių/ ištirpinamas tetrahidrofurane /50 ml/, po to į šį tirpalą, šaldant ledu, lėtai lašinamas n-butiličio /1,6 M/ tirpalas /21 ml/ heksane. Mišinys 2 val. maišomas kambario temperatūroje, ir gautas skaidrus geltonos spalvos skystis $/Li_2[Me_2Si/MeC_5H_3/2]/$.

20

500 ml talpos stikliniame inde atšaldomas tetrachloro hafnis iki $-78^{\circ}C$, įpilamas tetrahidrofuranas /200ml/, po to į šį mišinį lašinamas anksčiau gautas skaidrus geltonos spalvos skystis $-78^{\circ}C$ temperatūroje. Šis mišinys 17,5 val. maišomas kambario temperatūroje, 1 val. kaitinamas su grįžtamuoju šaldytuvu, gauta medžiaga paliekama atvėsti, iš geltonai oranžinės spalvos tirpalo, turinčio baltų nuosėdų nudistiliuojamas tirpiklis, įpilama metilenchlorido /200 ml/, po to praskiesta chloro vandenilio rūgštis /100 ml/, skystis atskiriamas, metilenchloridas išdžiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, metilenchloridas nudistiliuojamas, įpilama pentano, susidariusi netirpstanti kieta medžiaga nufiltruojama, geltonos spalvos filtratas atšaldomas, ir susidaro geltonai baltos spalvos kristalai /2,02 g/. Žemiau pateikiamos šio junginio fizinių savybių reikšmės. Infraraudonieji

25

30

35

spektrai buvo nustatyti trumpabangio dažnio metodu, o ^1H -BMR spektrai nustatyti, tirpikliu naudojant CDCl_3 .

Infraraudonieji spektrai: parodyti FIG.17
BMR spektrai: parodyti FIG.18

5 19 pavyzdys

Polimerizacija

10 Į 1,5 l talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą SVS pastoviai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company Ltd" /molekulinis svoris 770/ /4,0 molio/ ir dichlor(bis)dimetilsilil/metilciklopentadienil/hafnis /0,005 molio/, po to temperatūra pakelta iki
15 30°C . Kad būtų išlaikytas 3 kg/cm^2 G bendras slėgis, pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija. Pasibaigus reakcijai, metanolio suskaidomi katalizatoriaus komponentai, susidaręs polipropilenas išdžiovinamas, ir gautas izotaktinis
20 polipropilenas /16 gr/. Katalizatoriaus aktyvumas lygus 8,9 kg Hf val. Jo molekulinis svoris lygus 66800.

20 pavyzdys

25 Dichlordimetilsilil/ciklopentadienil/metilciklopentadienil/hafnis

Visos reakcijos vykdomos inertinių dujų atmosferoje. Tirpiklis prieš ją panaudojant reakcijoje, išdžiovinamas.
30 200 ml talpos stikliniame inde dimetil/ciklopentadienil//metilciklopentadienil/silanas /3,0 g, 15 molių/ ištirpinamas pentane /50 ml/, po to į šį tirpalą, atšaldant ledu, lėtai lašinamas n-butiličio /1,6 M/ tirpalas /20 ml/ heksane. Mišinys 2 val.
35 maišomas kambario temperatūroje ir nudistiliuojamas

tirpiklis, ir gauta balta kieta medžiaga / $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{Si}/\text{C}_5\text{H}_4//\text{Me}-\text{C}_5\text{H}_3]$ /, po to į šią medžiagą pilamas tetrahidrofuranas /50 ml/, ir gautas skaidrus geltonos spalvos skystis.

5

500 ml talpos stikliniame inde atšaldomas tetrachloro hafnis /4,8 g, 15 molių/ iki -78°C , pilamas tetrahidrofurano /200 ml/, po to į šį mišinį lašinamas anksčiau gautas skaidrus geltonos spalvos skystis -78°C temperatūroje, šis mišinys kambario temperatūroje maišomas 14 val. iš geltonos spalvos tirpalo, turinčio baltos spalvos nuosėdų, nudistiliuojamas tirpiklis, įpilama metilenchlorido /200 ml/, po to, praskiesta chloro vandenilio rūgštis /100 ml/, šaldant ledu atskiriamas skystis, metilenchlorido sluoksnis išdžiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, metilenchloridas nudistiliuojamas, įpilama pentano, susidariusi kieta medžiaga nufiltruojama, ir gauta baltai žalios spalvos kieta medžiaga /2,22 g/, kuri iš karšto heptano /200 ml/ perkristalizuojama ir gauti blyškiai gelsvai baltos spalvos kristalai /0,94 g/. Žemiau pateikiamos šio junginio fizinių savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo nustatyti trumpabangio dažnio metodu, o ^1H -BMR spektrai nustatyti tirpikliu naudojant CDCl_3 .

25

Infraraudonieji spektrai:

parodyti FIG.19

BMR spektrai:

parodyti FIG.20

21 pavyzdys

Polimerizacija

30

Į 1,5 l talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą SVS nuosekliai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company Ltd" /molekulinis svoris 770/ /4,0 molio/ ir dichlordimetilsilil/ciklopentadienil/metil-

35

ciklopentadienil/hafnis /0,005 molio/, po to temperatūra pakelta iki 30°C. Kad būtų išlaikytas 3 kg/cm² G bendras slėgis, pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija. Pasibaigus reakcijai, metanoliu suskaidomi katalizatoriaus komponentai, susidaręs polipropilenas išdžiovinamas ir gautas izotaktinis polipropilenas /0,6 g/. Katalizatoriaus aktyvumas lygus 0,34 kg/g Hf val. Jo molekulinis svoris lygus 52800.

22 pavyzdys

Dichlor(bis)dimetilsilil/tret-butilciklopentadienil/hafnis

Visos reakcijos vykdomos inertinių dujų atmosferoje. Tirpiklis, prieš jį panaudojant reakcijoje, išdžiovinamas. 200 ml talpos stikliniame inde (bis)dimetil/tret-butilciklopentadienil/silanas /4,8 g, 16 molių/ ištirpinamas pentane /50 ml/, po to į šį tirpalą, šaldant ledu, lėtai lašinamas n-butiličio /1,6 M/ tirpalas /22 ml/ heksane. Mišinys 4 val. maišomas kambario temperatūroje, tirpiklis nudistiliuojamas, ir gauta balta kieta medžiaga /Li₂[Me₂Si//t-Bu-C₅H₃]₂/. Į šią medžiagą ipilamas tetrahidrofuranas /50 ml/, ir gauna skaidrų geltonos spalvos skystį.

500 ml talpos stikliniame inde atšaldomas tetrachloro hafnis /5,1 g, 16 molių/ iki -78°C, pilamas tetrahidrofuranas /250 ml/, po to į šį mišinį lašinamas anksčiau gautas skaidrus geltonos spalvos skystis -78°C temperatūroje, paliekamas kol pasiekia kambario temperatūrą, 84 val. kaitinamas su grįžtamuoju šaldytuvu. Gauta medžiaga paliekama atvėsti, iš skaidraus geltonai oranžinės spalvos tirpalo nudistiliuojamas tirpiklis, ipilama metilenchlorido /300 ml/, po to šaldant ledu, praskiesta chloro

vandenilio rūgštis /100 ml/, skystis atskiriamas, metilenchlorido sluoksnis išdžiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, metilenchloridas nudistiliuojamas, ipilama pentano, nufiltruojama, koncentruojama ir gautas geltonas filtratas atšaldomas ir susidaro blyškiai geltonos spalvos kristalai /1,41 g/. Žemiau pateikiamos šio junginio fizinių savybių reikšmės. Infraraudonieji spektrai buvo nustatyti trumpabangio dažnio metodu, o ^1H -BMR spektrai nustatyti tirpikliu naudojant CDCl_3 .

Elementarios analizės reikšmės: $\text{C}_{20} \text{H}_{30} \text{Cl}_2 \text{Si Hf}$ /
Apskaičiuotos reikšmės %/: C 43,84 H 5,52
Gautos reikšmės %/: C 44,05 H 5,62
Infraraudonieji spektrai: parodyti FIG.21
BMR spektrai: parodyti FIG.22

23 pavyzdys

15 Polimerizacija

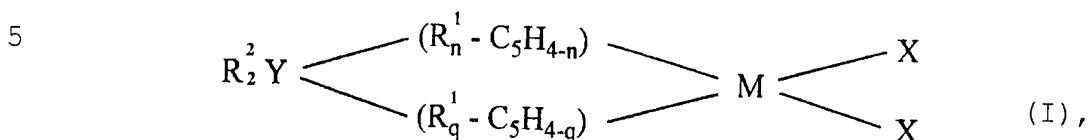
I 1,5 l talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą SVS pastoviai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/, metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer chemical company Ltd" /molekulinis svoris 770/ /4,0 molio/ ir dichlor(bis)dimetilsilil/tret-butilciklopen-tadienil/hafnis /0,005 molio/, po to temperatūra pakelta iki 30°C . Kad būtų išlaikytas 3 kg/cm^2 G bendras slėgis, pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta polimerizacija. Pasibaigus reakcijai, metanolio suskaidomi katalizatoriaus komponentai, susidaręs polipropilenas išdžiovinamas, ir gautas izotaktinis polipropilenas /0,3 g/. Katalizatoriaus aktyvumas lygus $0,17 \text{ kg/g Hf val.}$ Jo molekulinis svoris lygus 17200.

4 palyginamasis pavyzdys

Į 1,5 l talpos gerai azoto dujomis prapūstą autoklavą
SVS pastoviai paduodamas išvalytas toluolas /500 ml/,
5 metilaliuminoksanas, pagamintas firmos "Toyo Stoufer
chemical company Ltd" /molekulinis svoris 770/ /4,0
molio/ ir dichlor(bis)dimetilsilil/ciklopentadienil/
hafnis /0,005 molio/, po to temperatūra pakelta iki
30°C. Kad būtų išlaikytas 3 kg/cm² G bendras slėgis,
10 pastoviai paduodamas propilenas ir per 2 val. įvykdyta
polimerizacija. Pasibaigus reakcijai, metanolio
suskaidomi katalizatoriaus komponentai, susidaręs
polipropilenas išdžiovinamas, ir gautas ataktinis
polipropilenas /3,5 gr/. Katalizatoriaus aktyvumas
15 lygus 2,0 kg/g Hf val.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

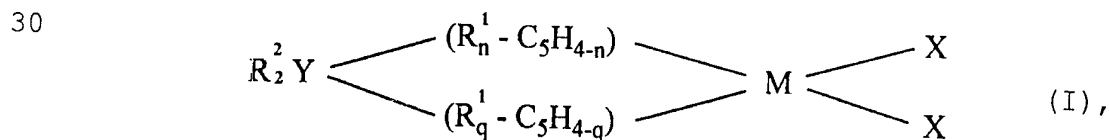
Tarpinio metalo junginys formulės



10 kurioje M reiškia cirkonį arba hafnį; Y reiškia silicį arba germanį; kiekvienas iš $\text{R}_n - \text{C}_5\text{H}_{4-n}$ ir $\text{R}_q - \text{C}_5\text{H}_{4-q}$ fragmentų reiškia nepakeistą arba pakeistą ciklopentadienilo grupę, n ir q reiškia sveiką skaičių nuo 0 iki 4, bet atvejai , kai $n=q=0$ ir $n=q=4$, atmetami; atitinkami R^1 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą, silicio grupę arba angliavandenilio radikala; atitinkami R^2 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą arba angliavandenilio radikala; ir atitinkami X fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą, halogeno atomą arba angliavandenilio radikala.

25 2. Katalizatorius stereoreguliariam olefino polimerui gauti, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo efektyvius komponentus sudaro:

/A/ tarpinio metalo junginys, kurio formulė



35 kurioje M reiškia cirkonio arba hafnio tarpinio metalo junginį;

Y reiškia silicių arba germanų; kiekvienas $R_n - C_5H_{4-n}$ ir $R_q - C_5H_{4-q}$ fragmentų reiškia nepakeistą arba pakeistą ciklopentadienilo grupę; n ir q reiškia sveiką skaičių nuo 0 iki 4, bet atvejais, kai $n=q=0$ ir $n=q=4$, atmetami;

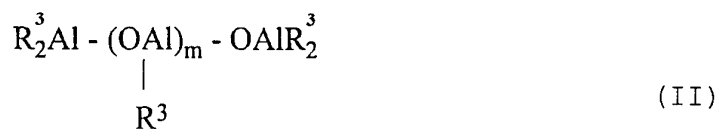
5 atitinkami R^1 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą, silicio grupę arba angliavandenilio radikala, bet R^1 fragmento padėtis ciklopentadienilo žiede ir R^1 fragmento tipas turi atitikti tokią konfigūraciją,

10 kurioje nebūtų jokios simetrijos plokštumos, turinčios savo sudėtyje M; atitinkami R^2 fragmentai gali turėti tas pačias arba skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą arba angliavandenilio radikala; ir atitinkami X fragmentai gali turėti tas pačias arba

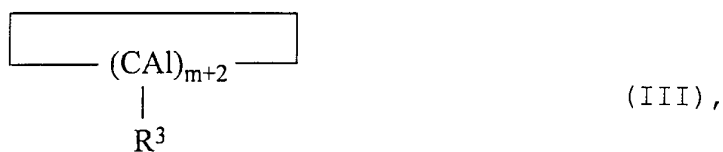
15 skirtingas reikšmes ir reiškia vandenilio atomą arba angliavandenilio radikala, ir

/B/ aliuminoksanai, kurio formulė /II/ arba formulė /III/.

20



25



kuriose m reiškia sveiką skaičių nuo 0 iki 30, o R^3

30 reiškia angliavandenilio radikala.

FIG. I

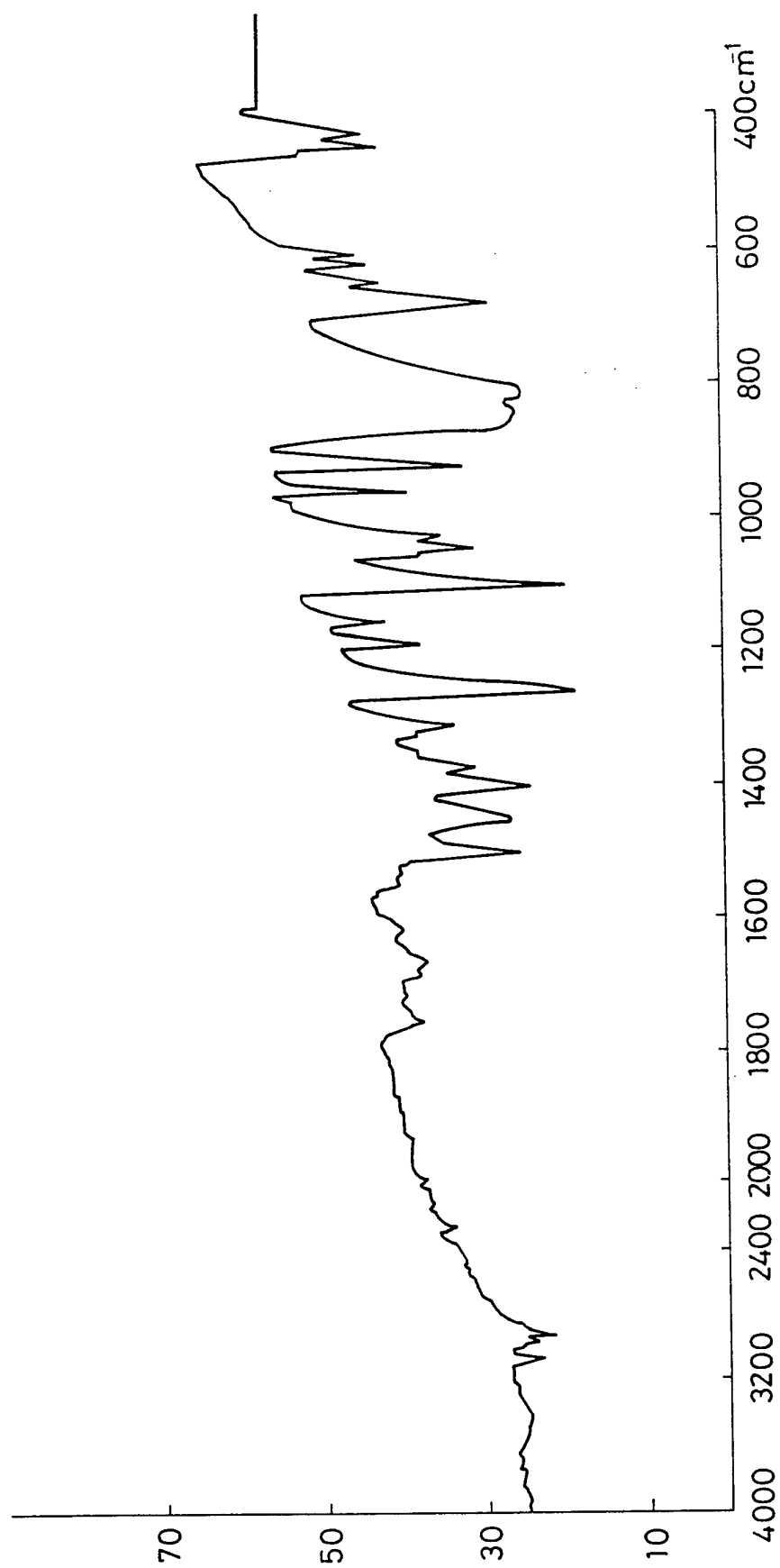


FIG. 2

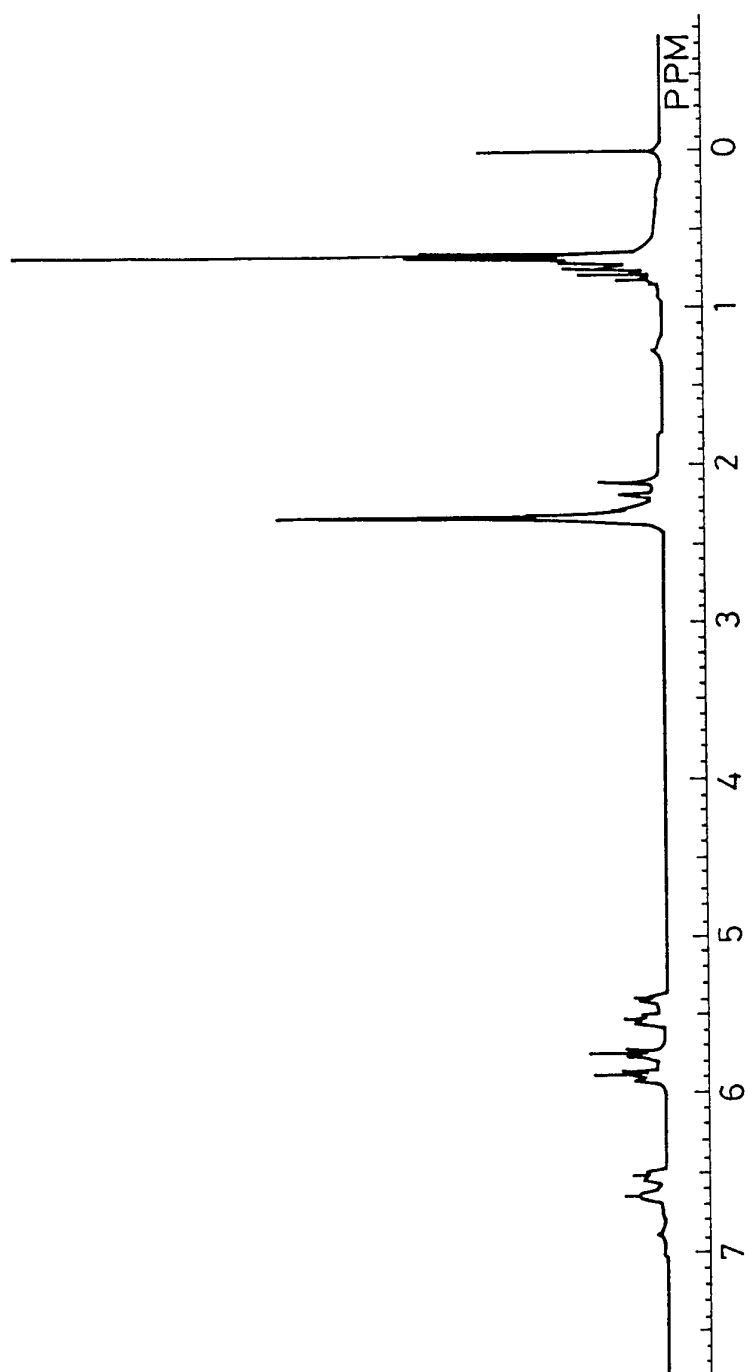
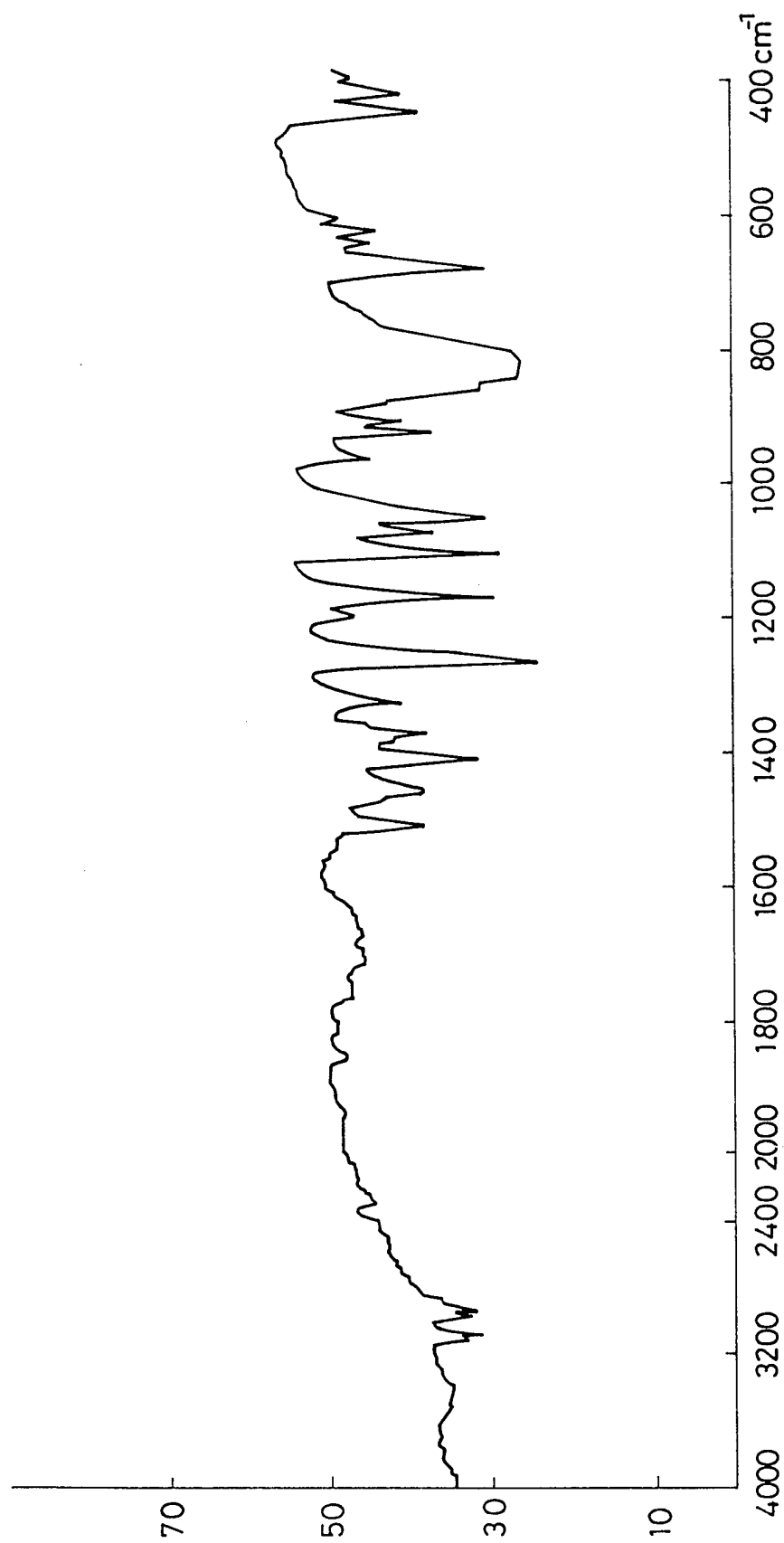


FIG. 3



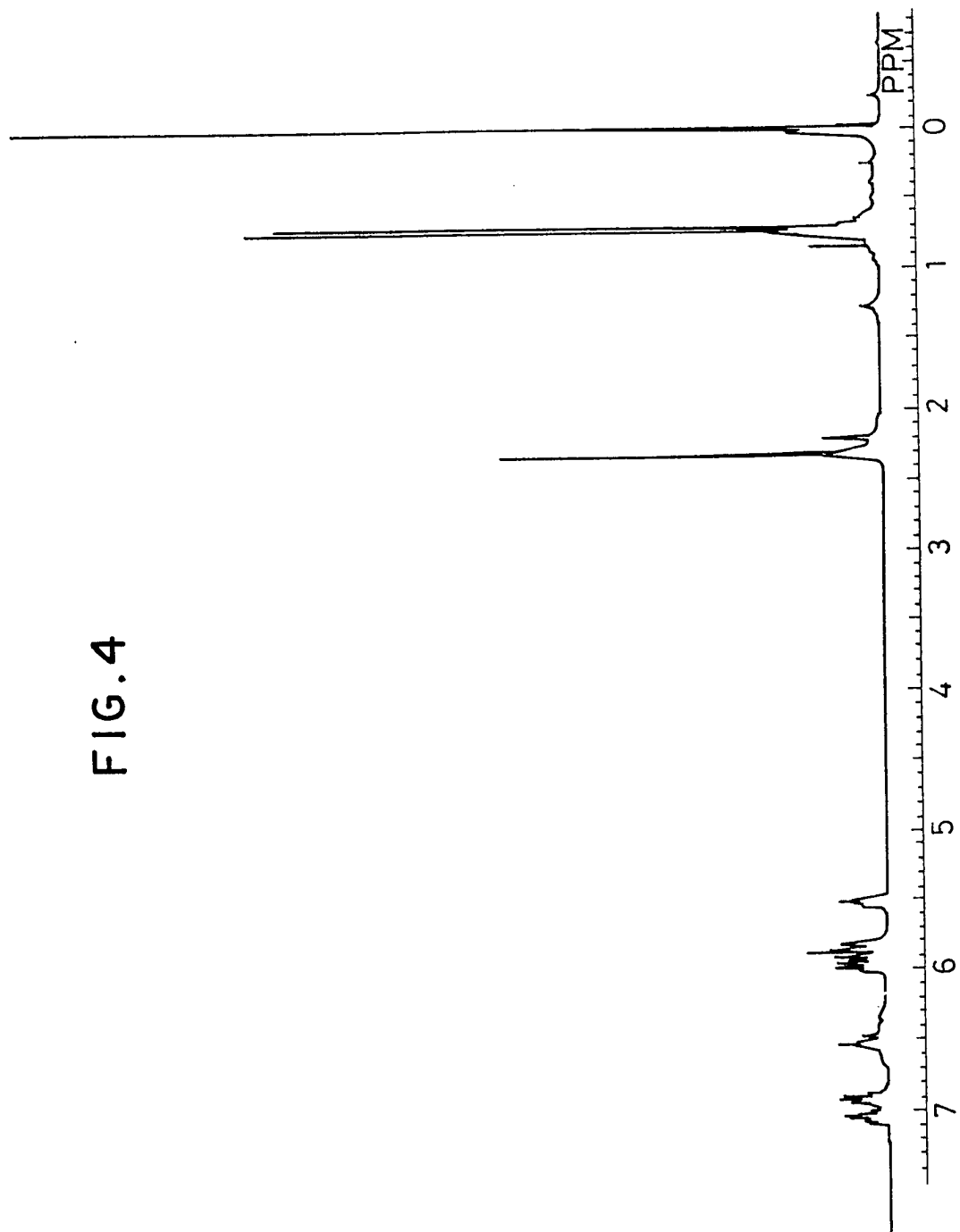
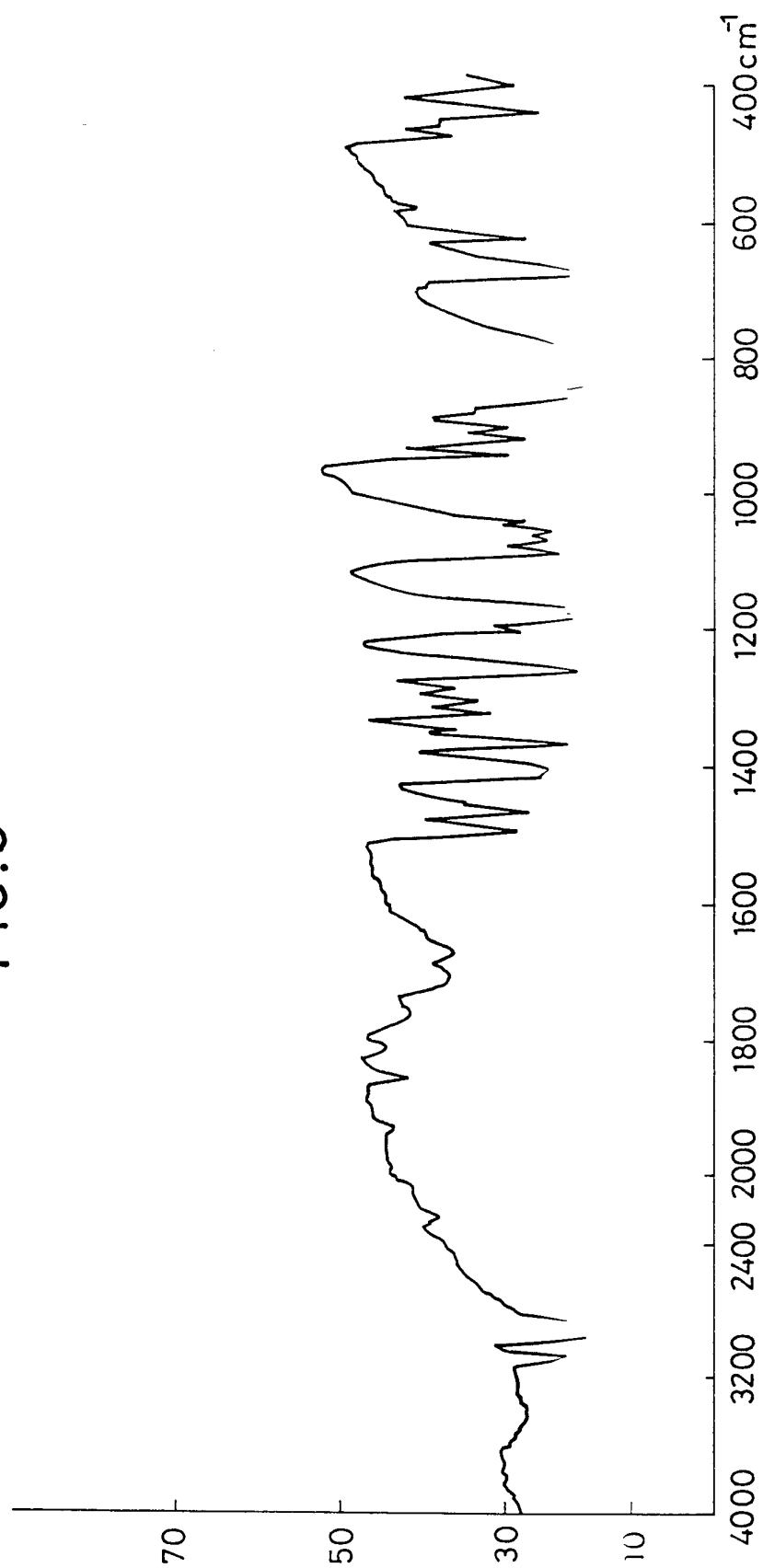


FIG. 4

FIG. 5



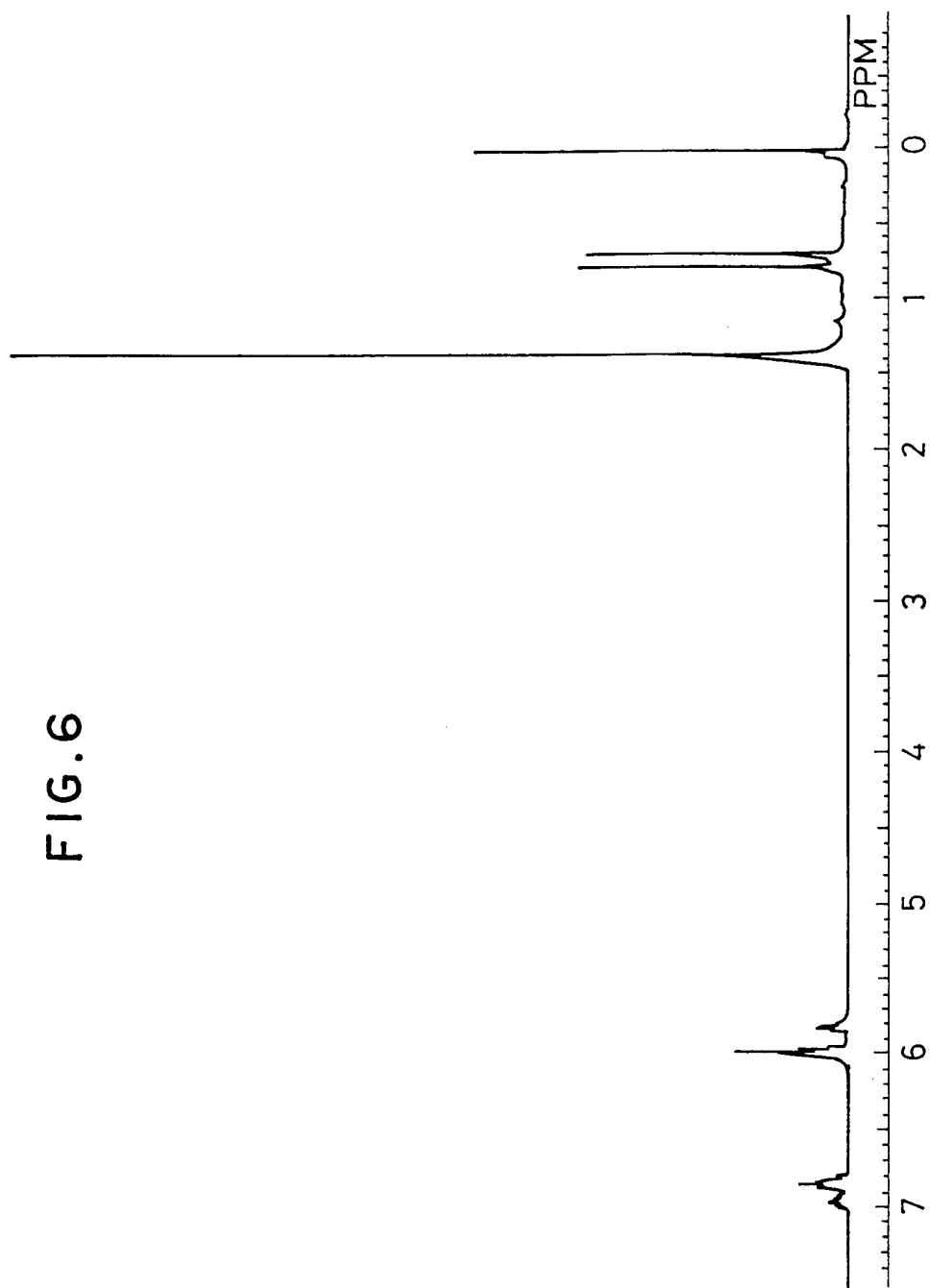


FIG. 6

FIG. 7

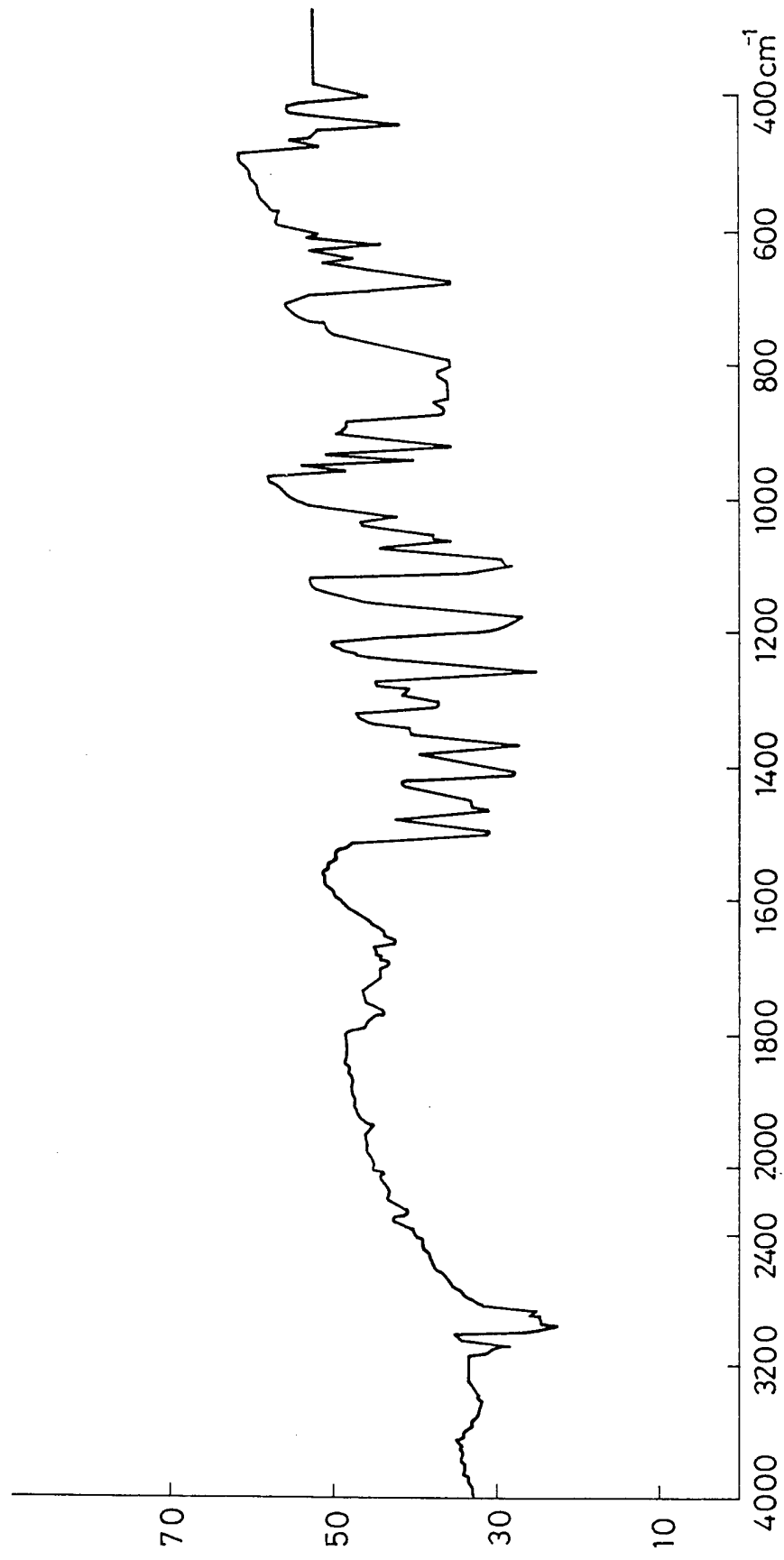


FIG. 8

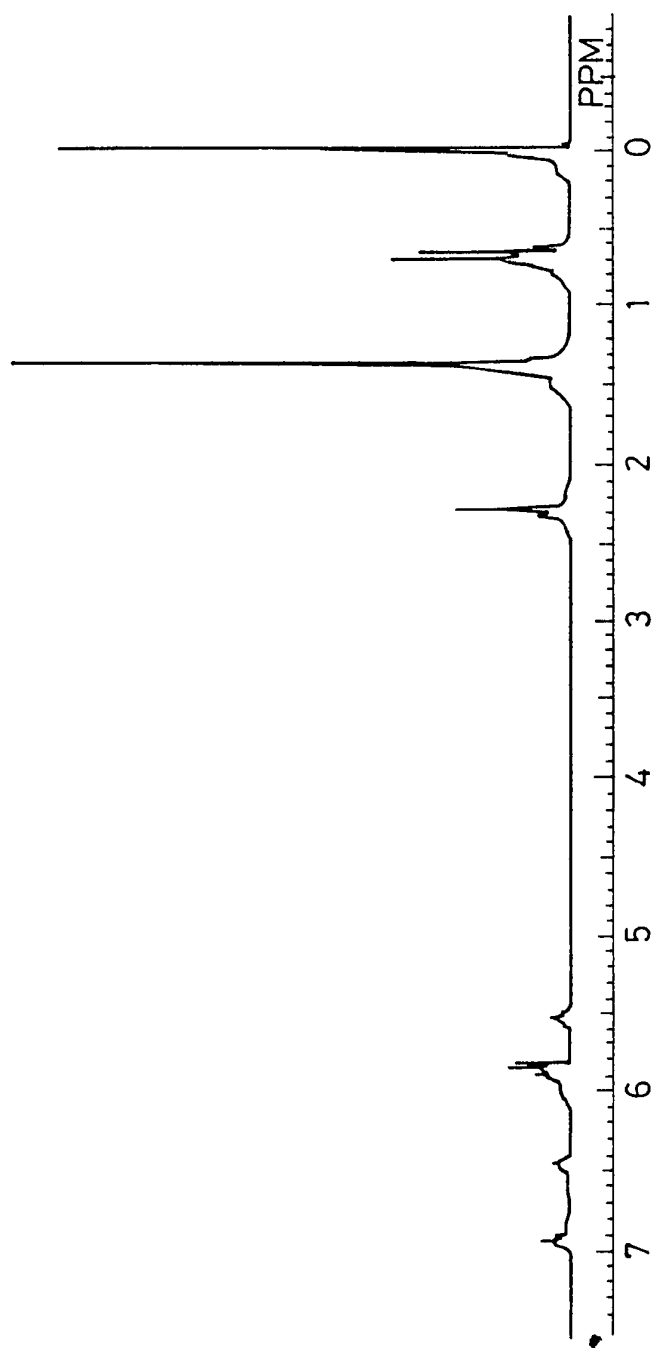
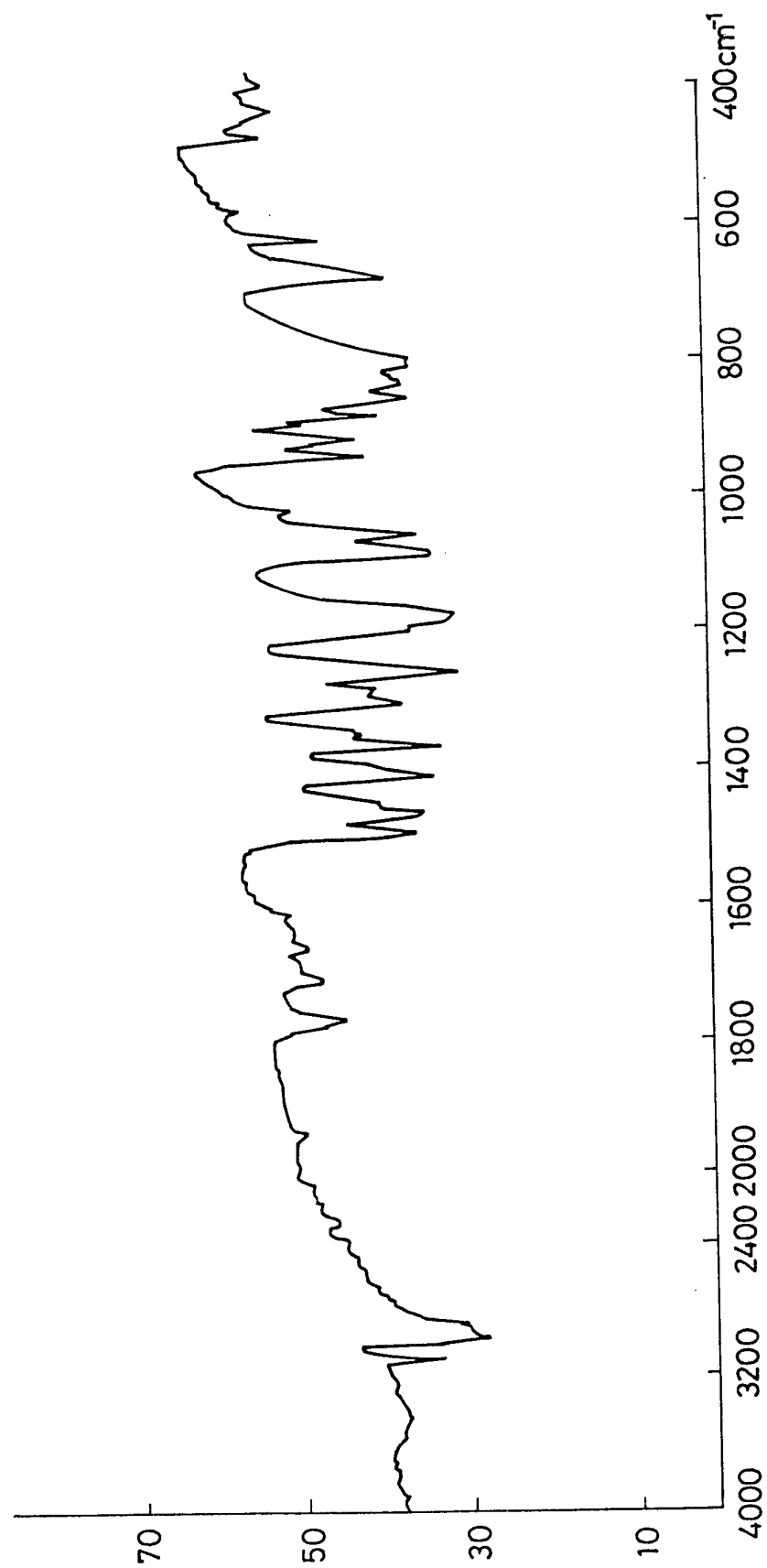


FIG. 9



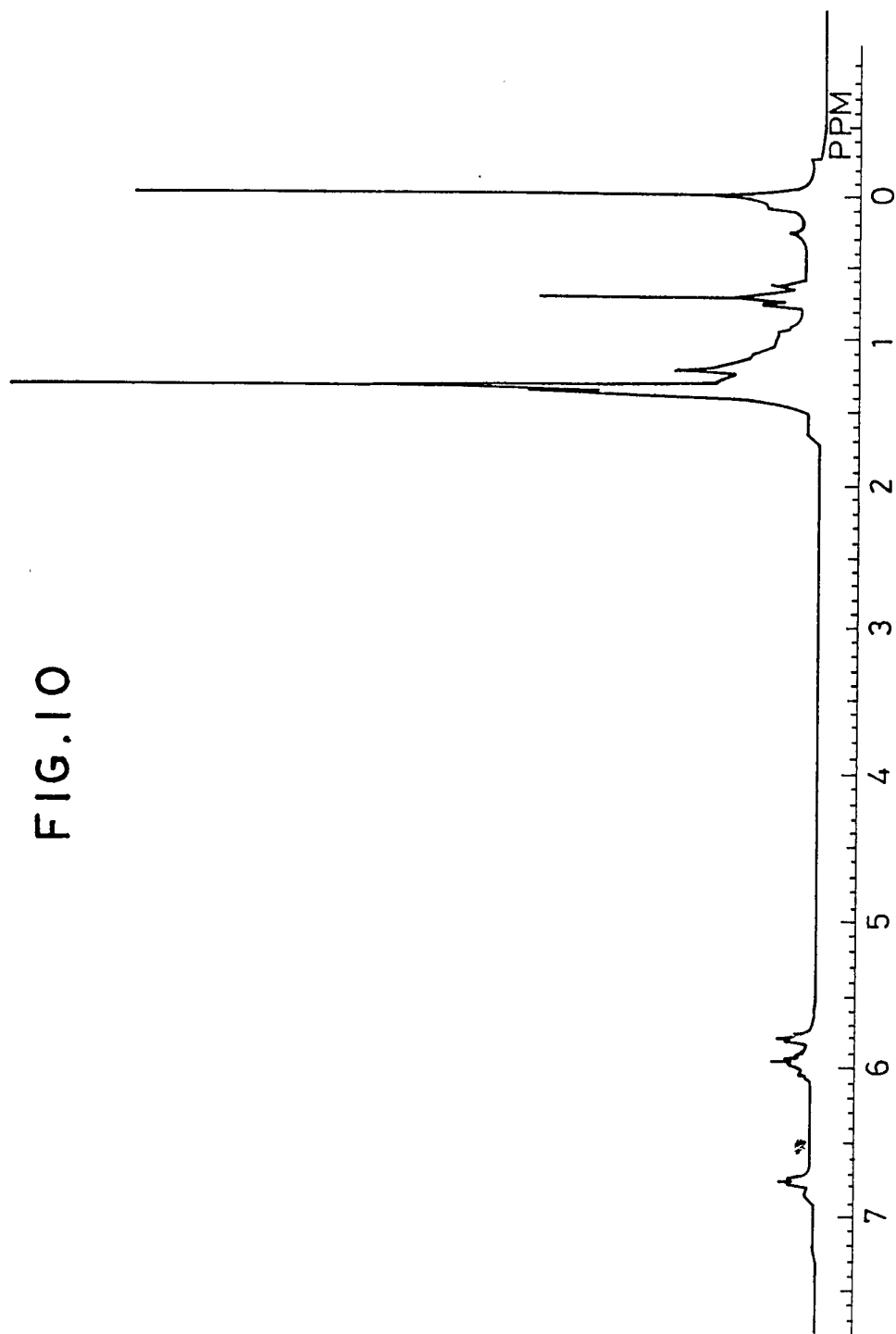
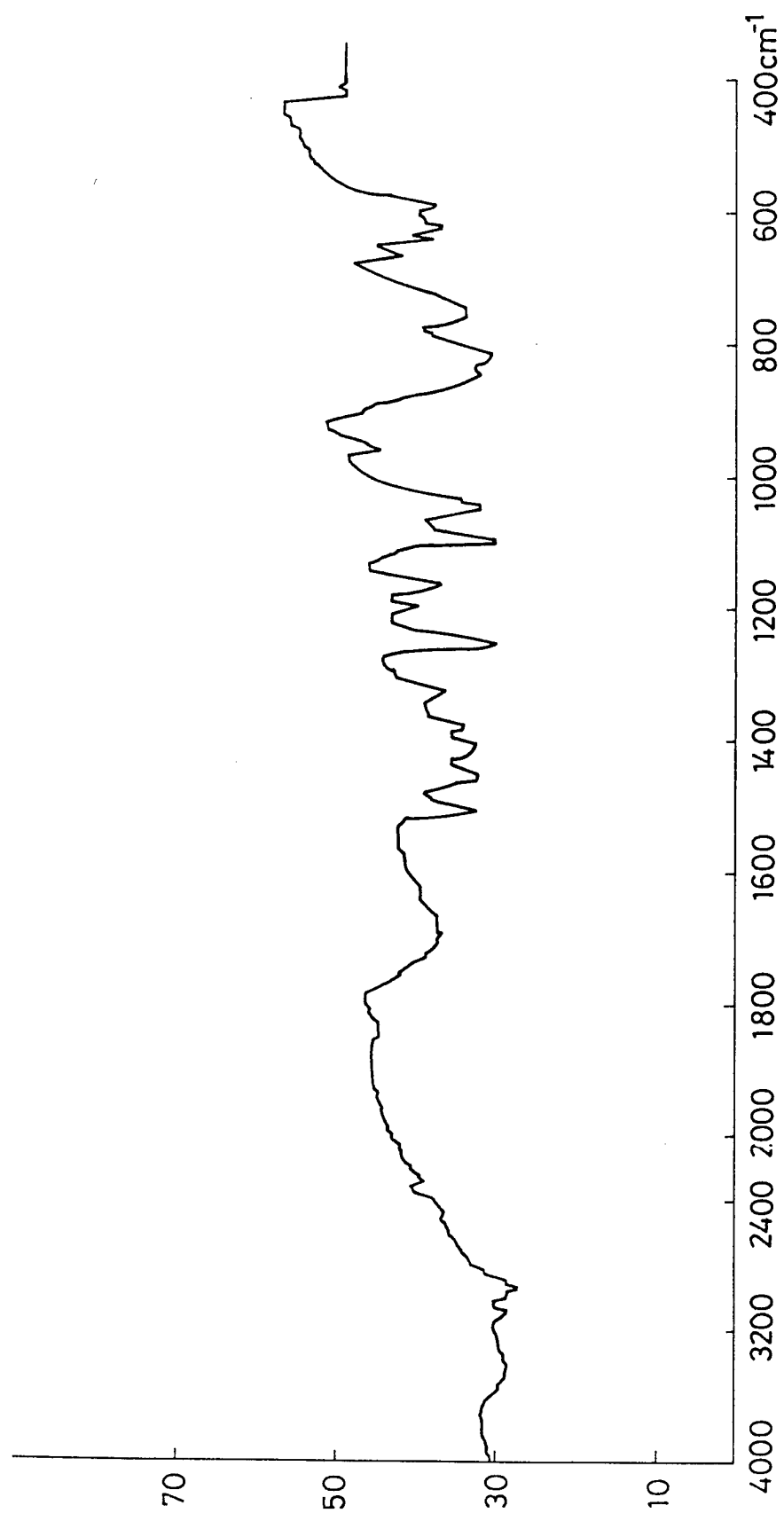


FIG. 10

FIG.11



LT 3144 B

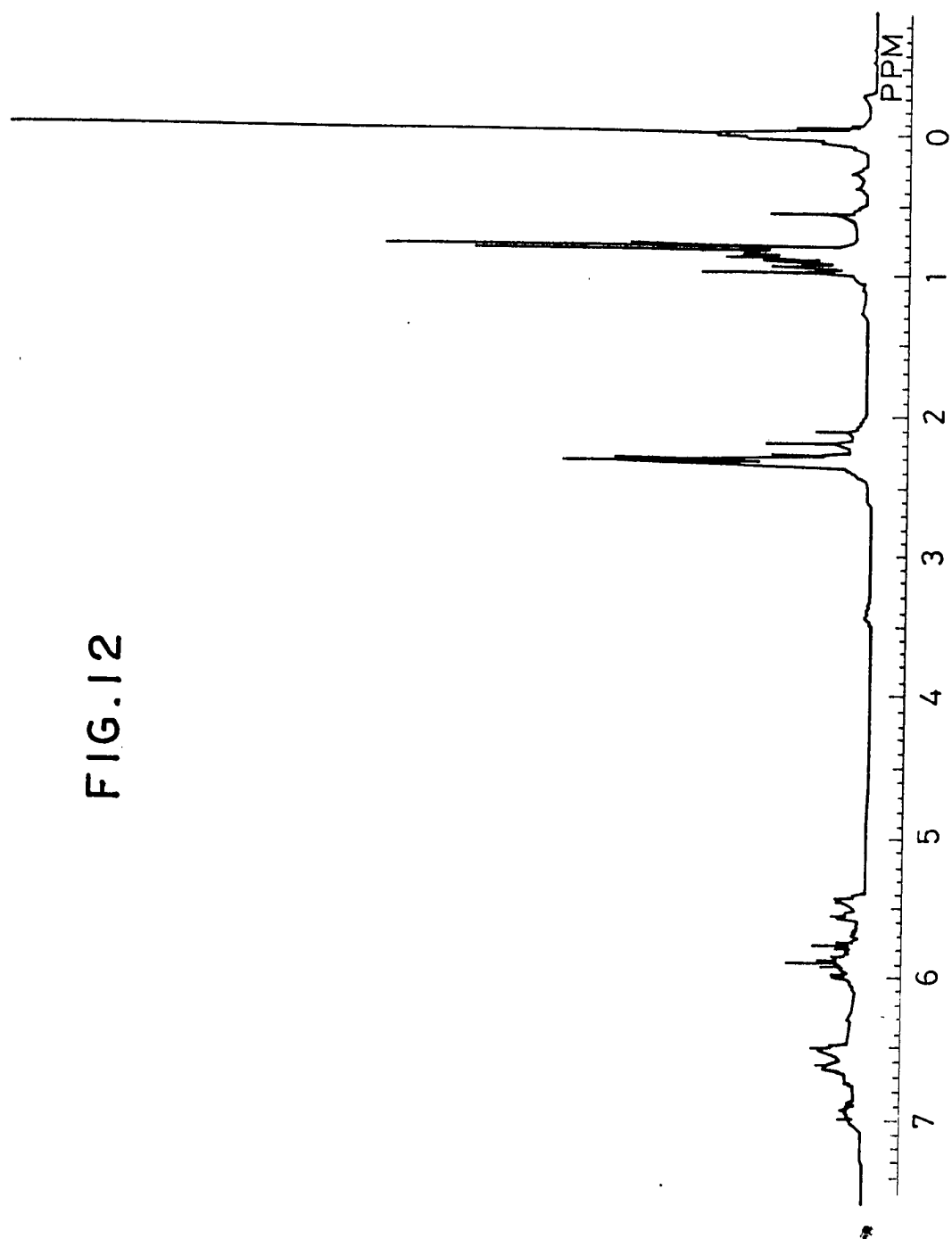


FIG.12

FIG.13

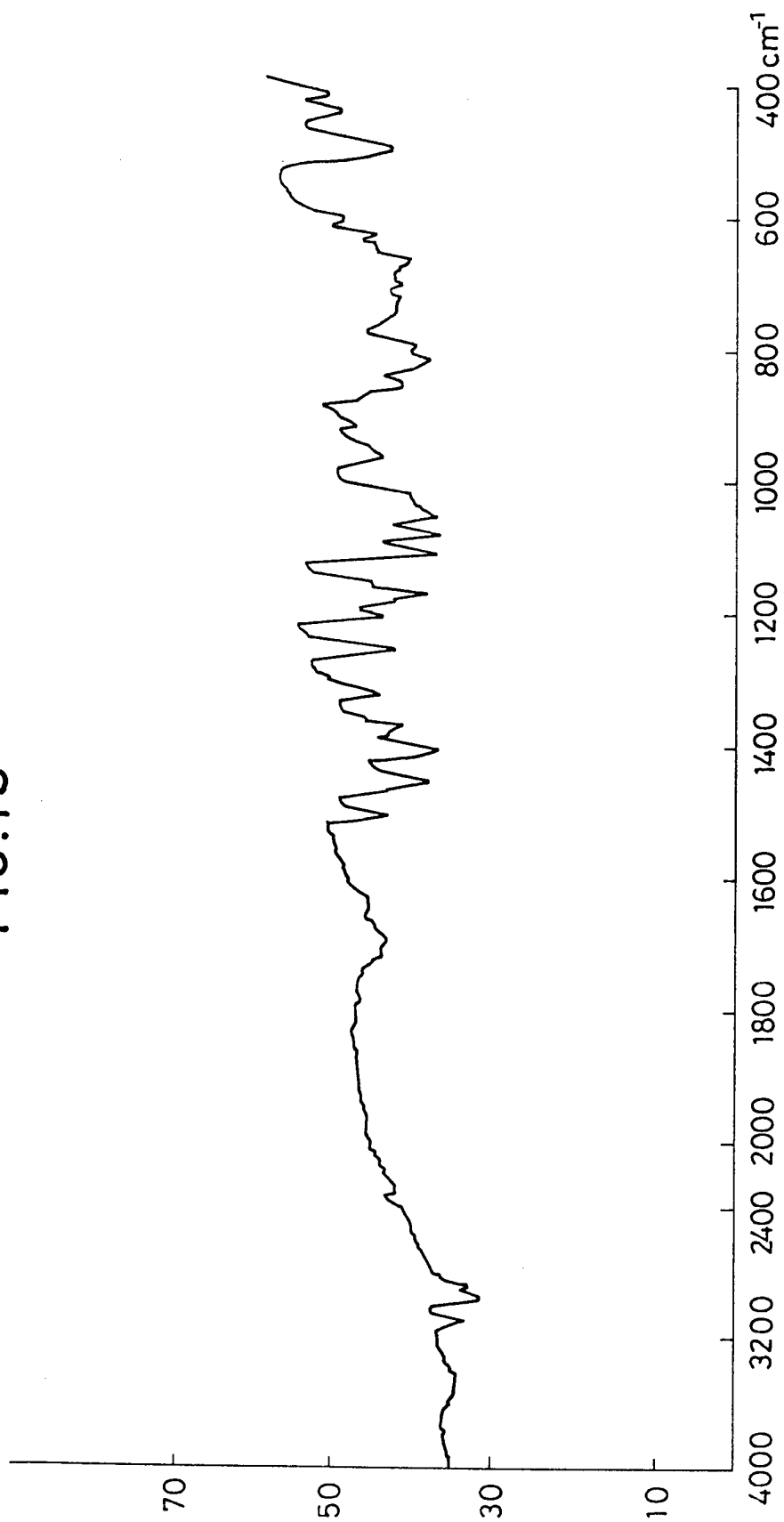


FIG. 14

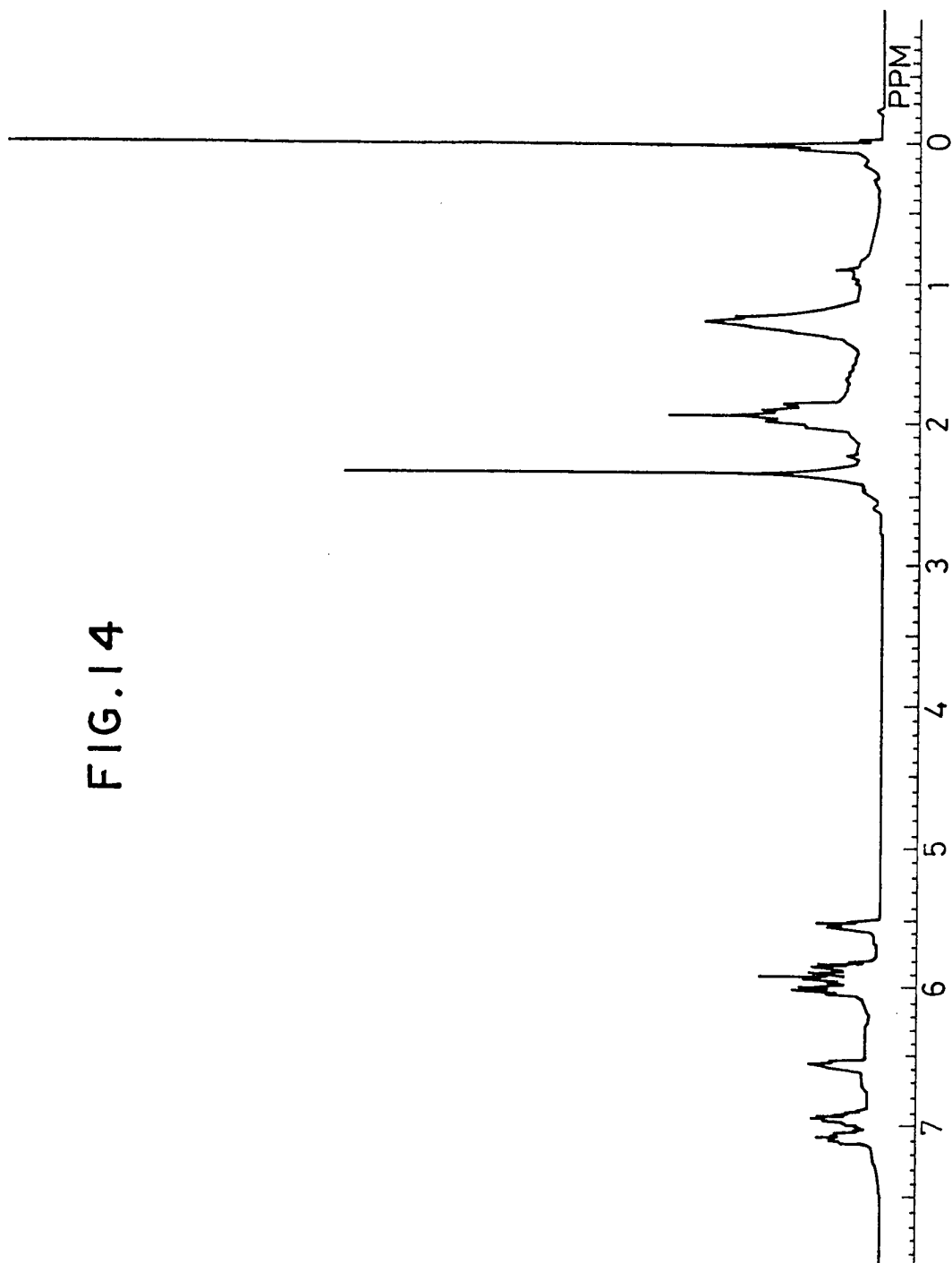
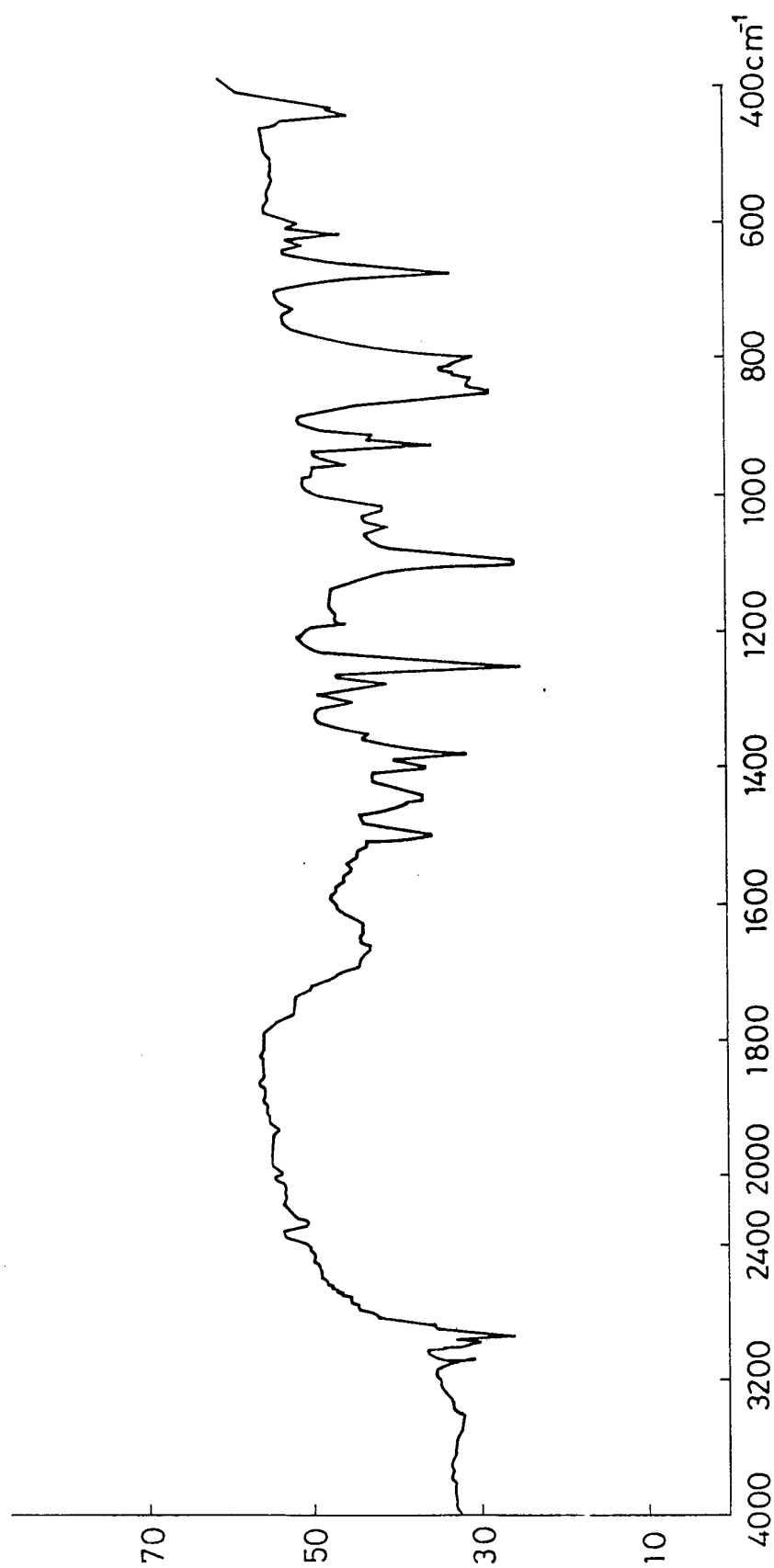


FIG.15



LT 3144 B

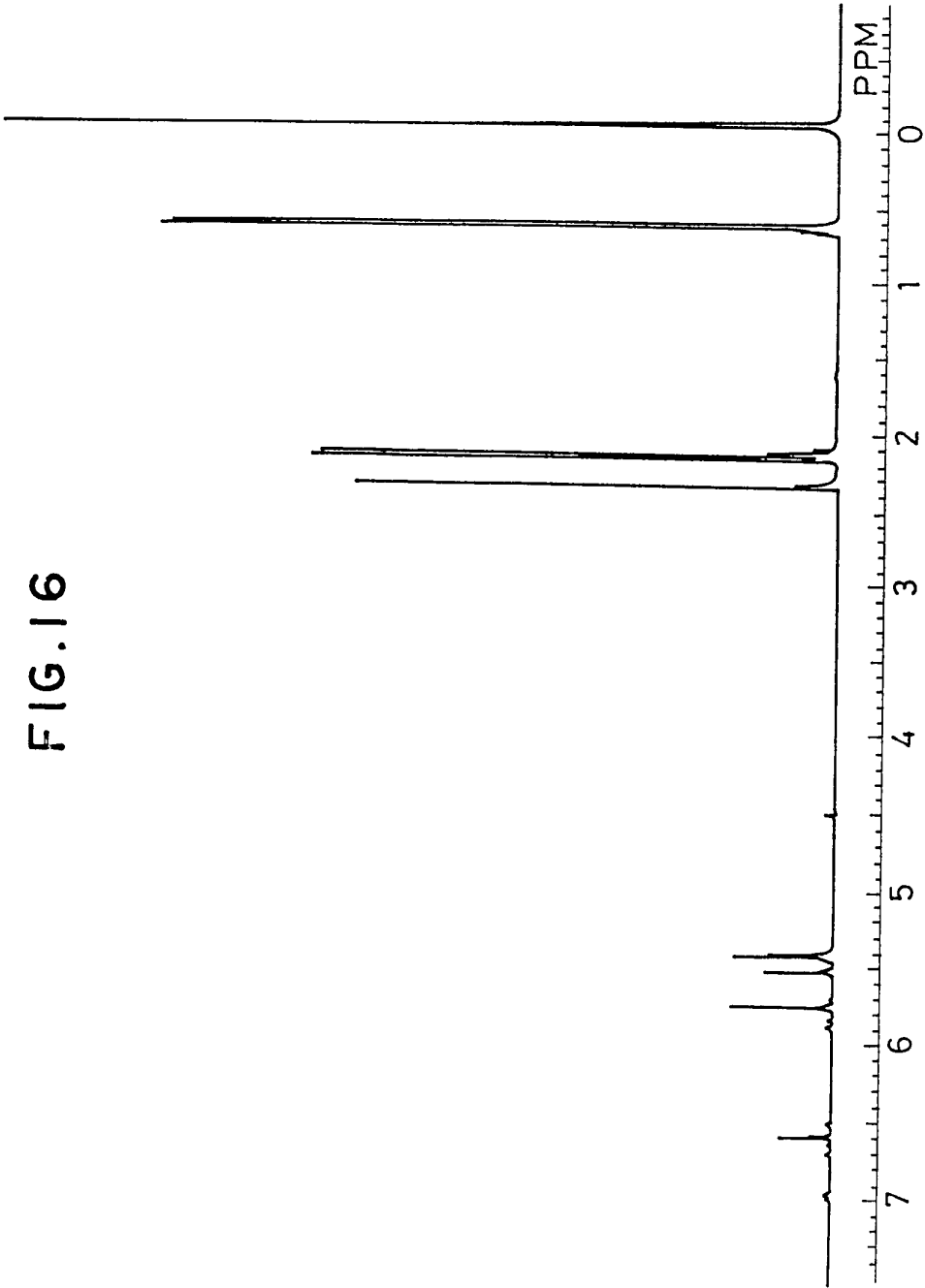
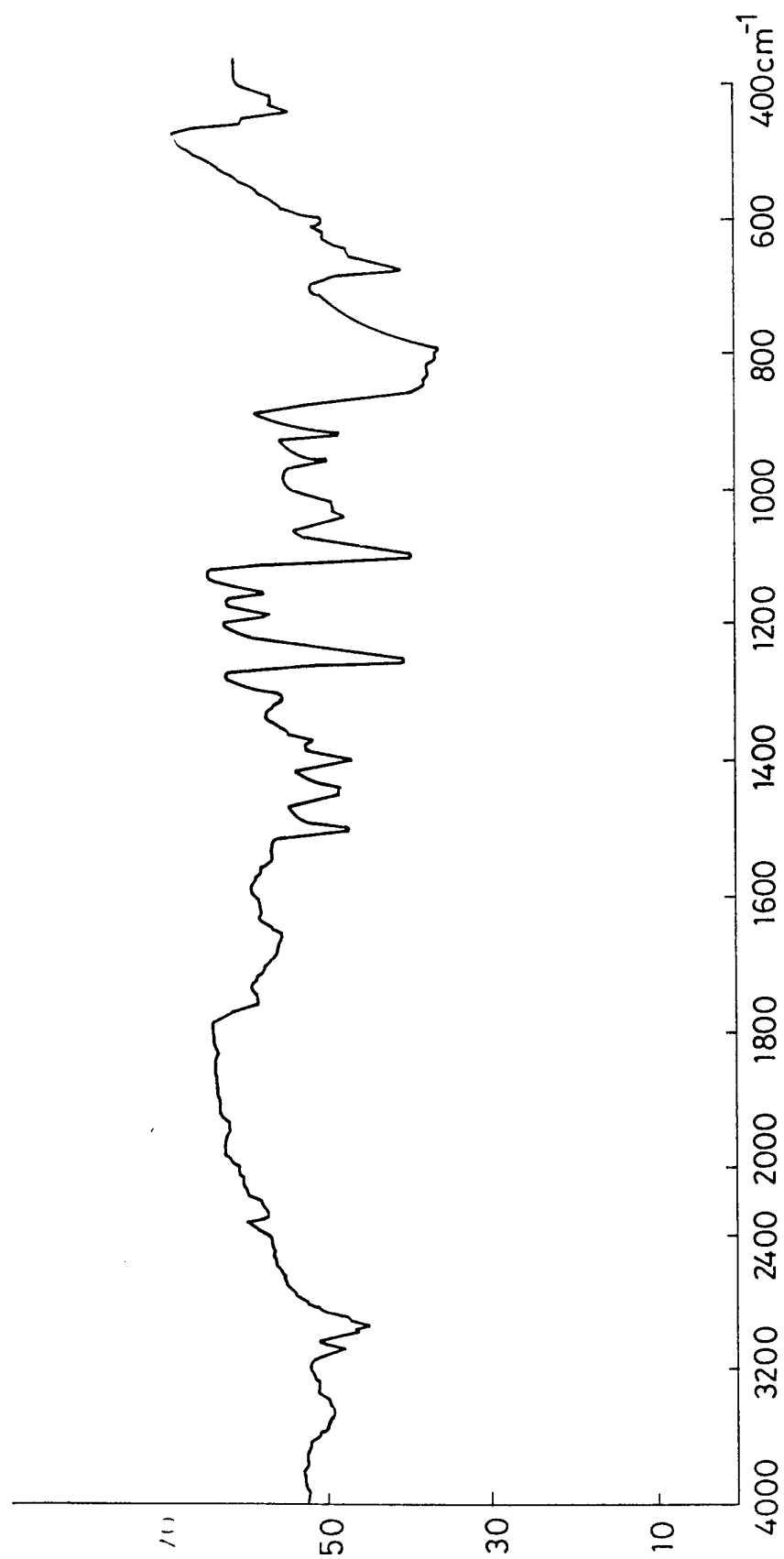


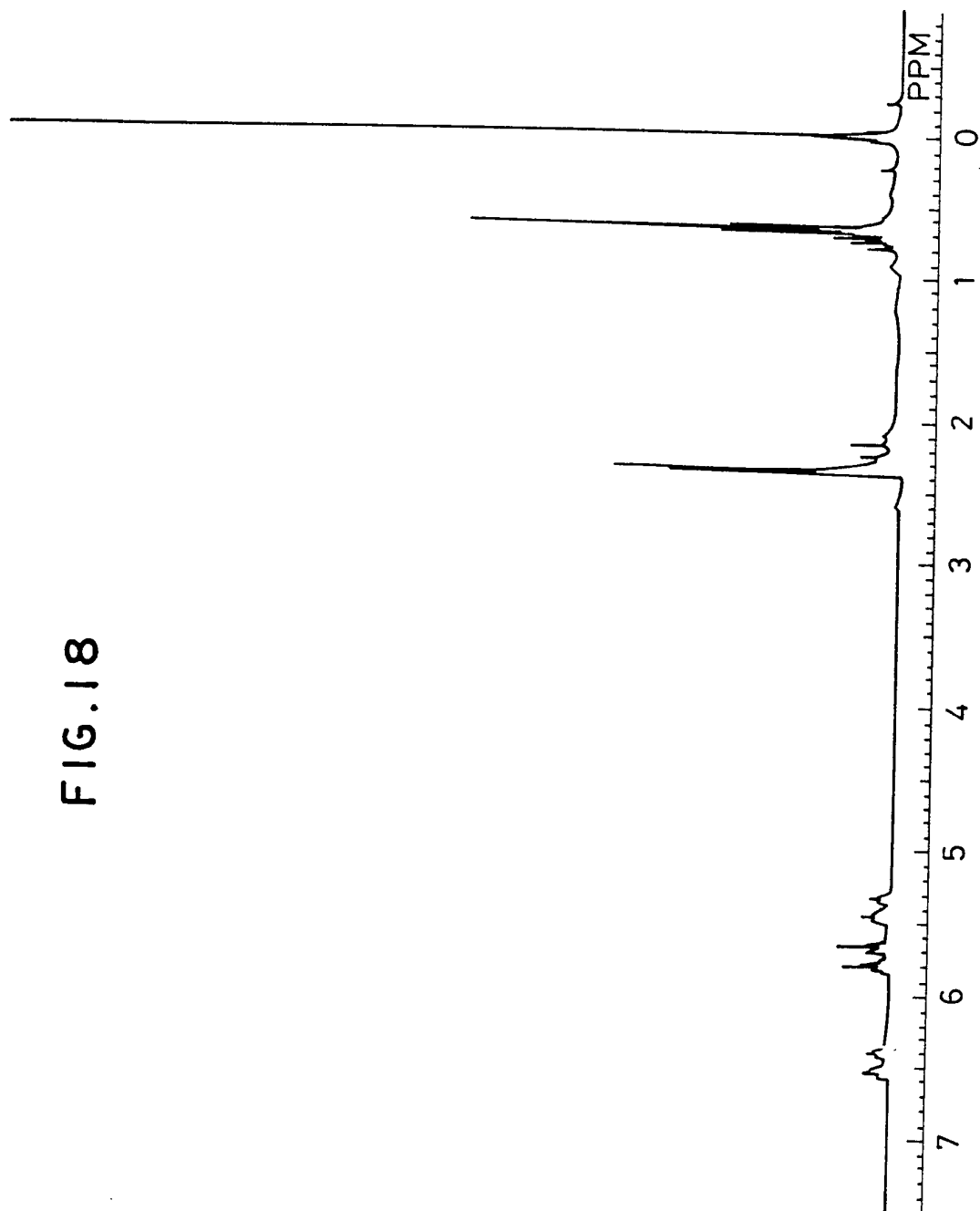
Fig. 16

FIG.17



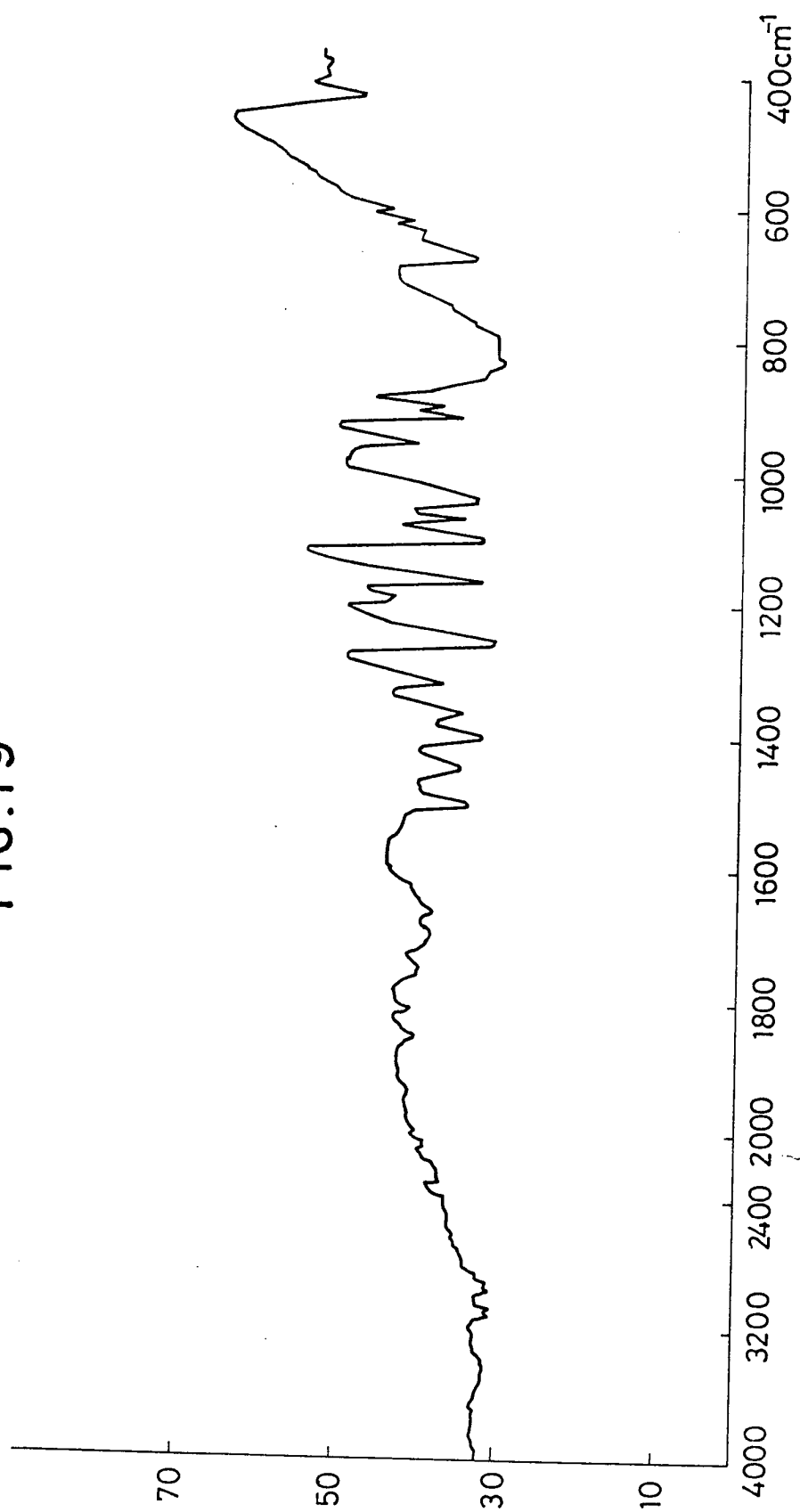
LT 3144 B

FIG.18



LT 3144 B

FIG.19



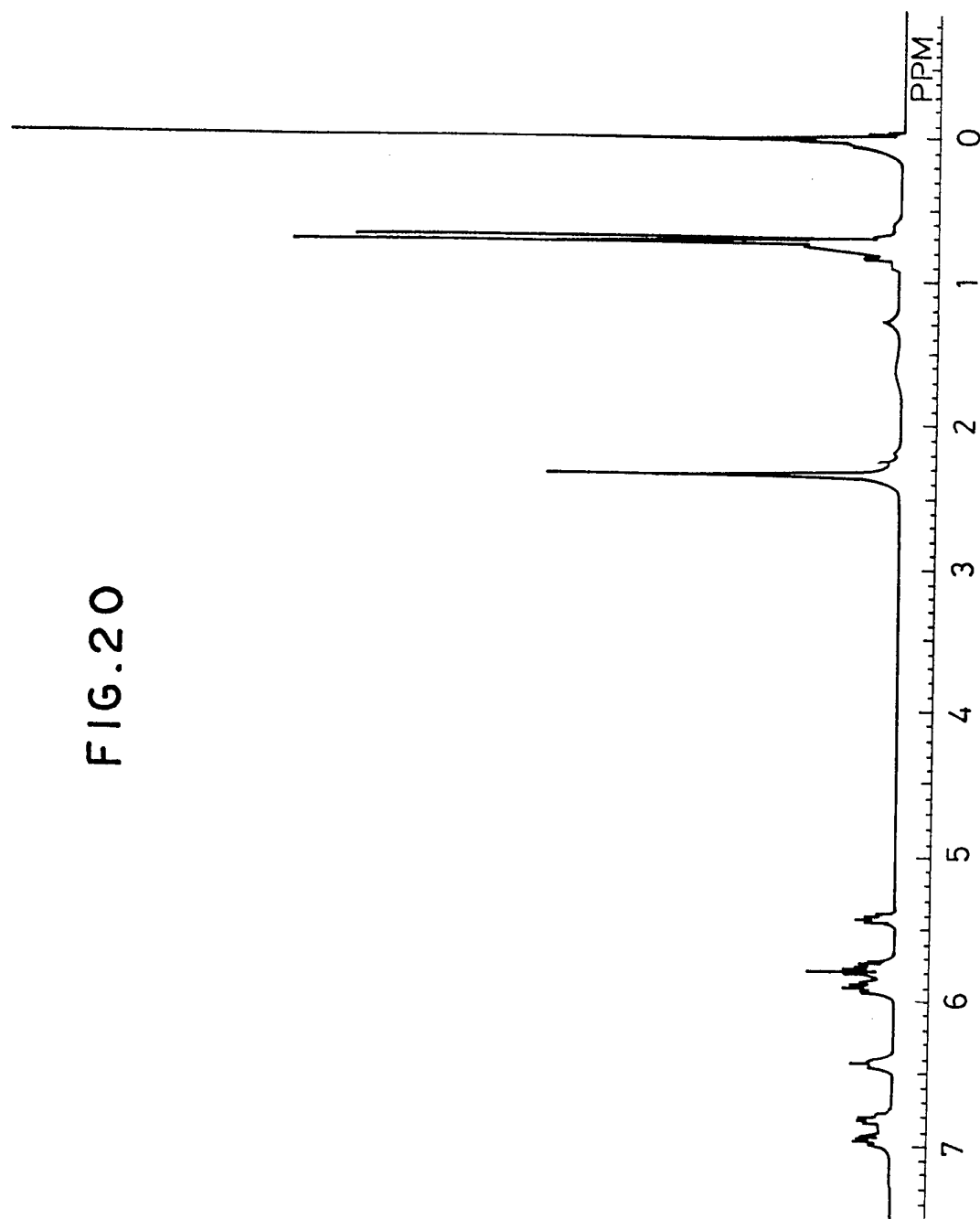


FIG.20

FIG. 21

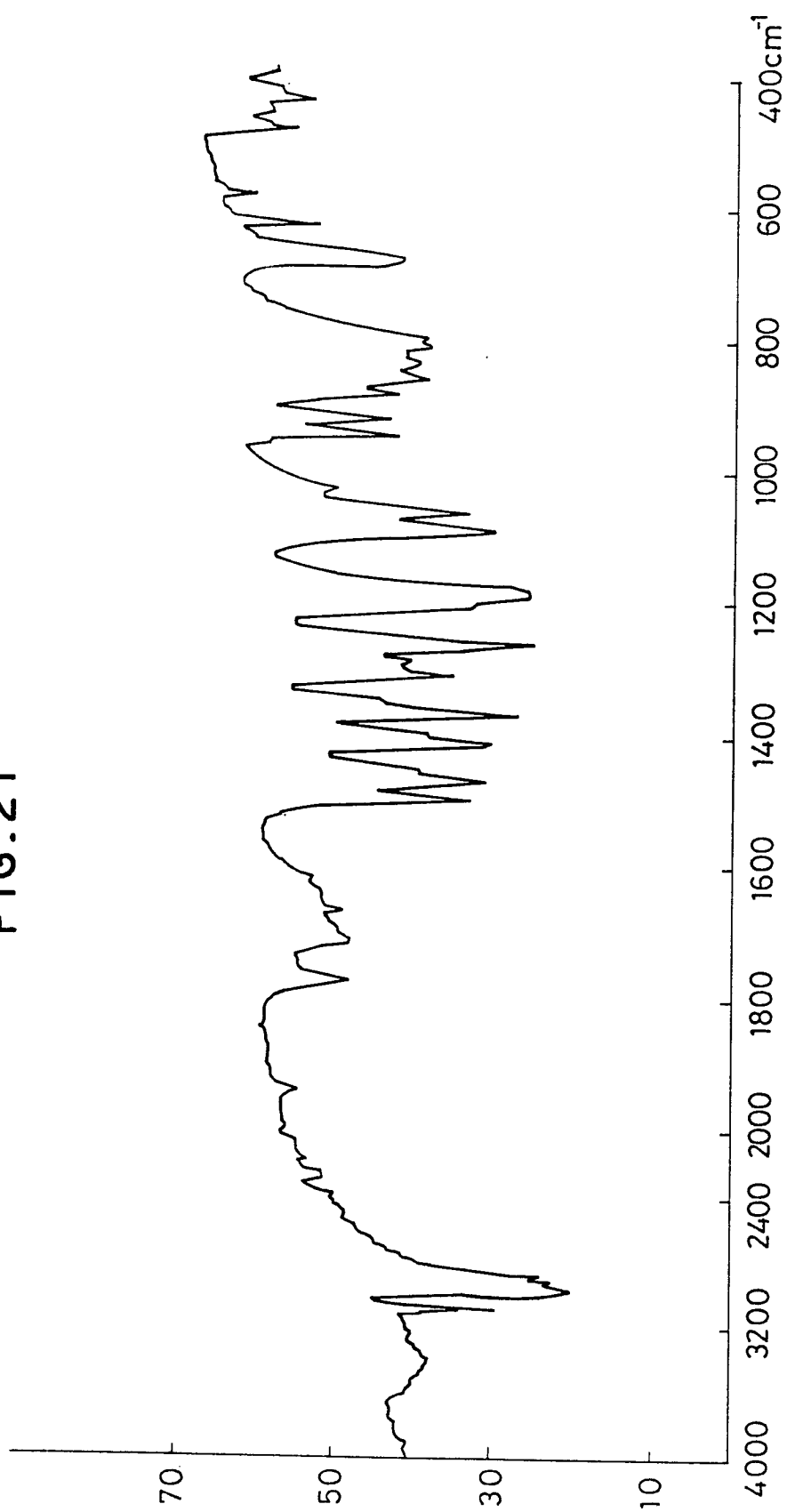


FIG. 22

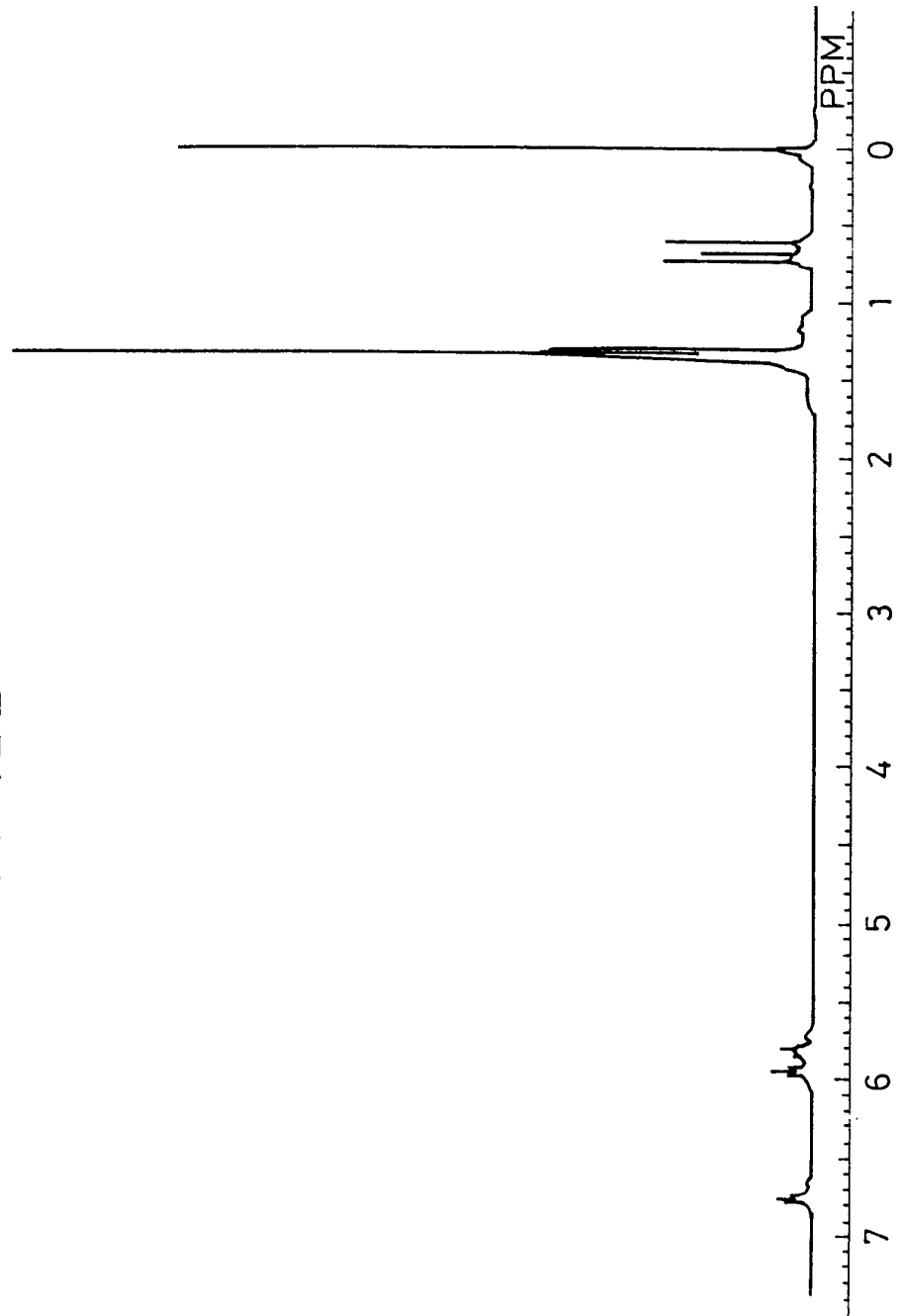


FIG. 23

